This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX GQ4K U

Digitized by Google

Sci 1285.220

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. BAND.

MIT 66 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Metallcarbide und ihre Verwendung. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen 1

Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten. Von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen 47

Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie. Von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen 89

Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. Von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen 121

Die Terpene. Von Dr. Max Scholtz 189

Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden. Von Hanns Freiherr von Jüptner. (Dem Iron and Steel Institute vorgelegt bei dessen Frühjahrs-Meeting am 8. Mai 1896.) Mit 2 Abbildungen 247

Die Abwässer der Fabriken. Von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen 285

Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe. Von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen 393

Kohlenstoffformen im Eisen. Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen 453

Digitized by Google

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
JAN 14 1931
Sci 1235.220

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Berlin, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *1. Heft.

DIE METALLCARBIDE

UND IHRE VERWENDUNG.

VON

Professor Dr. FELIX B. AHRENS.

MIT 5 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Digitized by Google
Prospekt siehe umstehend!

PROSPEKT.

Die „Sammlung" erscheint in Heften von 2—3 Bogen Gr.-Oktav; 12 Hefte bilden einen Band von etwa 30 Bogen, dessen Abonnementspreis auf 12 Mark festgesetzt wurde. Jährlich wird mindestens je ein Band zur Ausgabe gelangen. Man wolle sich zur Bestellung des angefügten Verlangzettels bedienen, und ladet die Verlagshandlung zum Abonnement hiermit ergebenst ein.

Der grosse Aufschwung und die immer mehr zunehmende Ausdehnung, welche die Chemie in unseren Tagen auf allen ihren Gebieten erfahren hat und erfährt, spiegelt sich in den fort und fort umfangreicher werdenden Fachzeitschriften deutlich wieder. Jeder Zweig der Chemie hat seine besonderen Journale, und es ist längst zugegebene Thatsache, dass es niemandem mehr möglich ist, mit den Fortschritten der Chemie in allen ihren Zweigen sich vertraut zu machen. Zumal die grosse Zahl der Chemiker, welche ihr Wissen und Können in den Dienst der Technik gestellt haben, ist, gewöhnlich sehr gegen ihren Wunsch, nicht in der Lage, die laufende Litteratur zu verfolgen und zu studieren. Andererseits erfährt der wissenschaftlich arbeitende Chemiker im allgemeinen zu wenig aus dem Reiche der Praxis; der Fachgenosse in der Technik, der täglich inmitten seiner Fabrikeinrichtungen und seiner für grossen Stil eingerichteten Arbeitsmethoden sich befindet, gewöhnt sich so schnell an dieselben und findet sie bald so selbstverständlich, dass er Veröffentlichungen darüber für überflüssig hält, und doch wird sich da Vieles finden, was ohne eine Verletzung auch nur des kleinsten Fabrikgeheimnisses mitgeteilt werden kann, und was dennoch für den weiten Kreis der Chemiker von Interesse und Bedeutung ist. Die „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge" stellt sich nun die Aufgabe, hier vermittelnd einzugreifen. Sie will es jedem

(Fortsetzung s. 3. Seite des Umschlags.)

Digitized by Google

Die Metallcarbide und ihre Verwendung.

Von

Professor Dr. Felix B. Ahrens.

Mit 5 Abbildungen.

Die meisten, vielleicht auch alle Metalle vermögen bei höherer Temperatur sich mit Kohlenstoff zu vereinigen und Metallcarbide, Metallcarburete, Metallcarbüre zu bilden. Das Verbindungsverhältnis ist ein ausserordentlich wechselndes, je nach den Bedingungen kann man die verschiedenst zusammengesetzten Carbide erhalten, so dass es wohl gerechtfertigt ist, dieselben den Legierungen zuzuzählen; dass sich unter diesen auch konstant, im Verhältnisse der Aequivalentgewichte, zusammengesetzte Carbüre finden, ist für diese Klassifikation ja kein Hindernis.

Diese Metallcarburete sind für die Metallurgie von grosser Bedeutung; denn ihre Beimischung beeinflusst die Eigenschaften der Metalle in oft sehr hohem Grade. Man braucht ja nur an die verschiedenen Eisensorten zu denken und an den Einfluss des gebundenen Kohlenstoffs auf die Härte, Festigkeit, Schmelzbarkeit, Schmiedbarkeit, Dehnbarkeit u. s. w. des Metalles, um sich die Bedeutung der Carbüre für die Metallurgie zu vergegenwärtigen.

Ganz allgemein wächst mit dem Gehalte an legiertem Kohlenstoff die Härte des Metalles, in der Regel auch die Schwerschmelzbarkeit; die chemische Bindung des Kohlenstoffs gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Carbüre beim Uebergiessen in Säuren — sofern sie dadurch zersetzt werden — Kohlenwasserstoffe entwickeln.

Diese Carbide haben in neuester Zeit ein grosses Interesse in den weitesten Kreisen erregt, da einige derselben, die man, sei es

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Digitized by Google

neu entdeckt, sei es zum erstenmal in grösseren Mengen hergestellt hat, mit Eigenschaften begabt sind, welche sie befähigt erscheinen lassen, einen bedeutenden Einfluss auf gewisse Industrieen, ja auf das tägliche Leben auszuüben.

Die meisten dieser neu gewonnenen Carbide verdanken ihre Entstehung den Versuchen, Metalloxyde mittels Kohle bei hoher, durch Elektricität erzeugter Temperatur zu Metallen zu reduzieren — Versuchen, die an sich nicht neu sind und die schon vor einer Reihe von Jahren Borchers zu der Ueberzeugung geführt haben, dass es keine nicht reduzierbaren Metalloxyde gibt, dass sie vielmehr alle durch Kohle desoxydiert werden können, wenn man nur die Temperatur hoch genug steigert. Diese letztere Bedingung kann man oft nur erfüllen, wenn man die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens zu Hilfe nimmt, und dieser ist denn auch die Darstellung der neuen Carbide zu danken. Die ganz eigenartige Reaktion setzte natürlich auch ganz originelle Ofenkonstruktionen voraus, und es ist wohl am Platze, einen solchen elektrischen Schmelz- und Reduktionsofen kurz zu beschreiben. Es sei dafür derjenige gewählt, der den französischen Chemiker Moissan zu seinen vielen auf diesem Gebiete erzielten Erfolgen geführt hat[1]).

Als Herd verwendet Moissan einen Kalksteinblock, in welchen eine rechteckige Vertiefung hineingeschnitten ist; die Wandungen derselben sind mit ca. 10 mm dicken Magnesiaplatten belegt, auf welchen ebenso dicke Kohleplatten liegen. Durch zwei gegenüberliegende Seitenwände sind zwei kräftige Kohlestäbe eingeführt; die Kohleausfütterung des Schmelzraumes ist an diesen Stellen so weit ausgebrochen, dass die Elektroden nicht berührt werden, und dass an dieser Stelle auch kein Lichtbogen überspringen kann. Rechtwinklig zu den Elektroden, doch etwas tiefer, ist horizontal oder mit einer Steigung bis zu 30° ein Kohlerohr durch eine dritte Wand eingeführt; in diesem Rohre befindet sich die zu erhitzende Substanz oder wird durch dasselbe in den Schmelzraum eingebracht. Das Ende des Rohres soll etwa 10 mm unter dem Lichtbogen liegen. Der Schmelzraum wird mit einer Kohleplatte zugedeckt, auf welcher eine Magnesiaplatte ruht, worauf ein Kalksteinblock gelegt ist. Die Fig. 1 gibt eine Ansicht des Ofens. In demselben hat Moissan Temperaturen bis zu etwa 4000° erzielt und dabei eine ganze Reihe von Oxyden geschmolzen, verflüchtigt, reduziert und selbst den Kohlenstoff zum Verdampfen

[1]) Moissan, Compt. rend. **117**, p. 679.

Digitized by Google

gebracht; in ihm sind auch die meisten der auf den folgenden Blättern beschriebenen Metallcarbüre entstanden.

Doch viel, viel früher, bereits im Jahre 1808, begegnen wir dem ersten Metallcarbüre und zwar einem

Kaliumcarbid,

welches H. Davy bei der Untersuchung der Frage, ob Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff chemisch identisch sind, durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Kalium und Kohle gewann [1]). Er brachte dazu Graphit und Kalium in ein mit Wasserstoff gefülltes Glasrohr, welches mit Metallblättchen bekleidet war, und erhitzte 8 Minuten lang durch Einwirkung eines kräftigen elektrischen Stromes. Es entwickelte sich weder Gas, noch fand Entzündung statt, „obschon

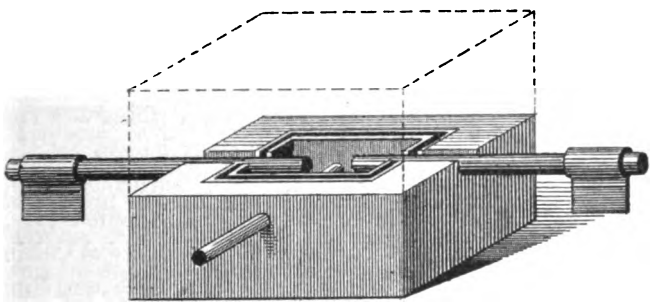


Fig. 1.

sich das Reissblei allmählich mit dem Kalium zu verbinden schien". Er hat den Versuch mehrmals wiederholt und „in zwei oder drei Fällen den Körper, der durch die Verbindung des Reissbleies mit dem Kalium entstanden war, untersucht; derselbe hatte den Glanz des Reissbleies, schmolz nicht in Rotglühhitze, entzündete sich von selbst, bildete an der Luft Kali, wobei ein schwarzer Staub als Rückstand blieb, und brauste in Wasser mit der grössten Heftigkeit und unter Entbindung eines Gases auf, welches wie reines Wasserstoffgas brannte".

Davy hat dann denselben Versuch mit stark geglühter Weidenkohle wiederholt und auch hierbei einen Körper, der „ohne alle Licht- und Gasentbindung zu stande kommt", erhalten, welcher von dunklem Schwarz war, die Elektricität leitete, sich von selbst entzündete und an der Luft mit einem dunkelroten Lichte brannte.

---

[1]) Vorgelegt in der Kgl. Soc. zu London am 15. Dez. 1808; Gilbert, Gilberts Annalen der Physik **35**, p. 433.

Digitized by Google

Vermutlich war die Substanz, die Davy erhielt, noch kaliumhaltig, und das Gas, welches sich daraus mit Wasser entwickelte, nicht nur Wasserstoff, wie Davy glaubte, sondern ein Gemenge von diesem mit Acetylen.

Ob das Reaktionsprodukt aus Weidenkohle und Kalium ein Kaliumcarbid oder nicht vielmehr Kohlenoxydkalium war, ist zum mindesten zweifelhaft; denn es ist bekannt, dass die Holzkohlen stets Sauerstoff enthalten, und zwar um so mehr, bei je niedrigerer Temperatur sie gewonnen sind. Davy hat auch, als er die Weidenkohle in einer evakuierten Röhre elektrisch erhitzte, unter Flammenerscheinung Kohlenoxyd erhalten, so dass die Bildung von Kohlenoxydkalium mehr als wahrscheinlich ist. Dagegen zeigte der Graphit, welchen er verwandte, als er „in der Torricellischen Leere eine Voltasche Batterie aus 500 Doppelplatten in ihrer grössten Kraft einwirken liess, keine sichtbare Veränderung und entband keine elastische Flüssigkeit, obgleich die Hitze so gross war, dass sie in einem der Versuche einen Platindraht von $^1/_{60}$ Zoll Durchmesser im Augenblick zum Schmelzen brachte". In diesem Falle dürfte Davy wirklich eine Verbindung von Kalium und Kohlenstoff, ein Kaliumcarbid, erhalten haben.

Von grösserer Wichtigkeit als dieses Alkalicarbid sind die Erdalkalicarbide und zwar besonders als ergiebige Quellen für Acetylengewinnung. Zuerst dargestellt wurde von denselben das Calciumcarbid, doch erlangte für den angedeuteten Zweck am frühesten eine gewisse Bedeutung das

Baryumcarbid C^2Ba,

nachdem Maquennes[1]) eine brauchbare Darstellungsmethode für dasselbe ausgearbeitet hatte. Nach seiner Vorschrift mischte man 16 Teile trockenes Baryumcarbonat, 6 Teile Magnesiumpulver und 1 Teil trockenes Kohlepulver, füllte mit der Mischung ein weites Reagenzrohr und erhitzte dasselbe. Nach kurzer Zeit trat unter Erglühen eine lebhafte Reaktion ein und es entstand nach folgender Gleichung Baryumcarbid:

$$BaCO^3 + Mg^3 + C = BaC^2 + 3MgO.$$

Victor Meyer hat die Methode dann dahin abgeändert, dass er statt des Reagenzrohres einen Eisentiegel anwendete, worin er mit etwas grösseren Massen arbeiten konnte.

Ganz erheblich einfacher gestaltete sich aber die Darstellung

[1]) Compt. rend. **115**, p. 558.

Digitized by Google

dieses Carbides durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Baryt oder Baryumcarbonat und Kohle im elektrischen Ofen, welche von Moissan ausgeführt[1]) wurde und worauf Bullier[2]) ein deutsches Reichspatent erhalten hat.

Das Baryumcarbid stellt eine krystallinische dunkelfarbige Masse dar, welche durch Wasser in Acetylen und Baryumhydroxyd zerfällt im Sinne der Gleichung

$$C^2Ba + 2H^2O = C^2H^2 + Ba(OH)^2.$$

Strontiumcarbid C^2Sr

wird ebenfalls durch elektrische Reduktion eines Gemenges von Strontiumoxyd und Kohle gewonnen und gleicht im Aussehen und in seinen Eigenschaften dem Baryumcarbide[1])[2]).

Calciumcarbid C^2Ca

ist das wichtigste Glied dieser Reihe. Es wird daher weiter unten besonders eingehende Besprechung finden.

Aluminiumcarbid C^3Al^4

hat Moissan in seinem elektrischen Schmelzofen aus Kaolin und Kohle, wie auch durch direkte Vereinigung von Aluminium und Kohle dargestellt[3]). Die dadurch gewonnene Schmelze wurde so gereinigt, dass sie in höchstens 2 g schweren Stücken rasch mit eisgekühlter konzentrierter Salzsäure ausgelaugt wurde. Dabei blieb das Aluminiumcarbid in mässig grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen zurück, die das spez. Gew. 2,36 besassen und von Wasser schon in der Kälte in Methan und Aluminiumhydroxyd im Sinne der Gleichung

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 2Al^2(OH)^6$$

zerlegt wurden, Das so gewonnene Carbid erwies sich stets als stickstoffhaltig; davon freie Krystalle erhielt Moissan, wenn er Aluminium im Kohleschiffchen und innerhalb eines Kohlerohres im Wasserstoffstrom durch einen Strom von 300 Amp. und 65 Volt einschmolz.

Berylliumcarbid C^3Be^4

ist von P. Lebeau[4]) durch Erhitzen eines innigen Gemisches von reinem, aus Smaragd gewonnenem Berylliumoxyd mit Zuckerkohle in

[1]) Compt. rend. 118, p. 501, 556, 683.
[2]) D.R.P. Nr. 77168.
[3]) Compt. rend. 119, p. 16.
[4]) Compt. rend. 1895, p. 121 u. 496.

Digitized by Google

einer Kohleröhre im Moissanschen elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 950 Amp. und 4 Volt dargestellt worden. Wurden schwächere Ströme angewendet, so waren die Produkte stickstoffhaltig.

Das Berylliumcarbid hat die Zusammensetzung Be^4C^3; es ist eine geschmolzene, rötliche Masse von krystallinischem Bruche, die sich aus mikroskopischen, hexagonalen, braungelb durchscheinenden Kryställchen zusammensetzt. Es hat das spez. Gew. 1,9 bei 15° und ist härter als Quarz. In seinen chemischen Eigenschaften zeigt es ziemliche Uebereinstimmung mit dem Aluminiumcarbide. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung

$$Be^4C^3 + 12\,H^2O = 3\,CH^4 + 2\,Be^2(OH)^6$$

in Methan und Berylliumhydroxyd. Die Zersetzung verläuft selbst bei Gegenwart von Säuren nur langsam, wogegen sie beim Kochen des Carbides mit einer konzentrierten Soda- oder Pottaschelösung schnell und vollständig erfolgt, wobei eine lösliche Alkaliverbindung des Berylliums gebildet wird.

Von Chlor, Brom, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff wird das Carbid in der Hitze in die entsprechenden Berylliumverbindungen übergeführt. Verdünnte Chlorwasserstoff- und Salpetersäure zersetzen das Berylliumcarbid, während kochende konzentrierte Schwefelsäure davon reduziert wird.

Kaliumchlorat und Kaliumnitrat sind ohne Einwirkung, wohingegen schmelzendes Kaliumcarbonat eine heftige Reaktion hervorruft.

Das Berylliumcarbid nimmt beim Schmelzen noch Kohlenstoff auf, doch krystallisiert dieser beim Erkalten als Graphit wieder aus. —

Die bisher beschriebenen Carbide haben als gemeinsames charakteristisches Merkmal die ungemein leichte Zerlegbarkeit durch Wasser in Fettkohlenwasserstoffe und Hydroxyde, die in auffälligem Gegensatze zu ihrer sonstigen Beständigkeit und Reaktionsunlust steht. Von praktischer Bedeutung ist dabei die leichte Bildung von Acetylen aus den Erdalkalicarbiden, seit man diese in beliebigen Mengen leicht herstellen kann.

Die in den folgenden Zeilen kurz skizzierten Metallcarbide sind gegen Wasser beständig, werden zum Teil auch von Säuren nicht angegriffen; diejenigen Carbide, welche durch Säuren zerlegt werden, gehen dabei in Kohlenwasserstoffe und Metallsalze über. Eine Anzahl dieser Carbide ist ausgezeichnet durch grosse Härte, welche sie befähigt erscheinen lässt, als Ersatz von

Digitized by Google

Diamantpulver und Smirgel zum Schleifen und Polieren zu dienen.

Siliciumcarbid SiC

ist von Acheson (s. u.) durch Einwirkung von Kohle auf Kieselsäure (Sand), sowie von Moissan durch direkte Vereinigung der Dämpfe beider Elemente dargestellt worden [1]). Der letztere Versuch zeigte in besonders schöner Weise die Verdampfbarkeit des Kohlenstoffes; die Ausführung desselben geschah in der Weise, dass auf einem Kohleschiffchen in einem ca. 1 cm weiten Kohlerohre Silicium elektrisch durch einen Strom von 2000 Amp. und 80 Volt auf etwa 3500° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur verdampfte nach voraufgegangenem Schmelzen und Sieden das Silicium, während sich vom oberen Teile der Röhre Dämpfe von Kohlenstoff herabsenkten; durch Vereinigung der beiden dampfförmigen Elemente entstanden glänzende Krystallnädelchen von Siliciumcarbid, welche sich wie ein Netz zwischen dem Schiffchen und dem Kohlerohre ausspannten.

Bei der Darstellung der Siliciumkohlenstoffe aus Kieselsäure und Kohle entsteht ausser der krystallisierten auch eine amorphe Modifikation der Zusammensetzung SiC und ausserdem noch eine ganze Anzahl von Siliciumkohlenstoffverbindungen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte.

Das Siliciumcarbid ist, wenn eisenfrei, farblos und wird zuweilen in regulären Sechsecken erhalten. Die Krystalle wirken auf den polarisierten Lichtstrahl und haben ein spez. Gew. von 3,22 bei 15°. Das Carbid ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und nahezu unlöslich auch in Flusssäure. Dagegen wird es beim Schmelzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Carbonat und Alkalisilicat zersetzt.

Der Siliciumkohlenstoff ist in Luft bezw. Sauerstoff nur sehr schwer verbrennbar, verbrennt aber bei Weissglut langsam zu Kohlendioxyd und Kieselsäure im Sinne der Gleichung

$$SiC + 4\,O = CO^2 + SiO^2.$$

Erhitzt man Siliciumkohlenstoff im Platintiegel zur vollen Glut, so erscheint das Pulver als hellleuchtende, goldgrüne Masse von seltener Schönheit, wobei ein Teil der Substanz verbrennt.

Eine langsame, aber vollständige Verbrennung findet bei An-

---

[1]) Compt. rend. **115**, p. 1273; **116**, p. 1222; **117**. p. 425 u. 679.

Digitized by Google

wendung von Bleichromat statt; ebenso tritt beim Erhitzen mit Eisenoxyd Zerstörung des Carbides ein.

Das Carbid wird weder von Schwefel bei 1000° noch von schmelzendem Kaliumnitrat, Kaliumchlorat oder von Königswasser angegriffen; Chlor wirkt bei 600° nur oberflächlich, bei 1200° dagegen zerstörend ein.

Die Carborundumkrystalle sind ausserordentlich hart; sie ritzen Saphir, werden aber von Diamant geritzt; in Form von Schleifrädchen kann man damit Löcher in härtestem Stahl und auch in Korund schneiden; dabei hat das Material die wertvolle Eigenschaft, dass es den „Temper" des Stahls nicht zerstört; die Schnittfläche färbt sich nicht einmal strohgelb; ebenso erhält man vorzügliche Resultate beim Schleifen von Glas, hartem Porzellan u. s. w.

Der Wert des Carborundums als Abrasivmittel ist ein 3- bis 4mal höherer als der des Korunds, da Carborundum in der Zeiteinheit 3- bis 4mal mehr Schleifarbeit zu verrichten vermag als Korund.

Diese wertvolle Eigenschaft hat das Siliciumcarbid schnell in die Praxis eingeführt, so dass bereits eine blühende Carborundumindustrie besteht. Es wird deshalb auf einer der nächsten Seiten noch etwas eingehender auf diesen interessanten Körper eingegangen werden.

Titancarbid TiC.

Wird Titansäure, mit Kohle innig gemischt, bei Luftzutritt der Hitze des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt, so entstehen je nach der Intensität des benutzten Stromes verschiedene Substanzen: ein indigblaues, krystallisierendes Oxyd, das Titannitrid von Friedel und Guérin als bronzefarbene, geschmolzene, äusserst harte, schwer zerreibliche Masse von 5,18 spez. Gew., die Rubin und Diamant ritzt, und endlich Legierungen von Titan und Kohlenstoff, die je nach der Dauer der Einwirkung des Lichtbogens mehr oder weniger Kohlenstoff und ausserdem etwas Stickstoff und Silicium enthalten.

Wird ein Gemenge von Titan oder Titansäure mit Kohle in einem Kohleschiffchen bei Luftzutritt oder in Gegenwart von überschüssiger Kohle mittels des Lichtbogens eines Stromes von 1000 bis 1200 Amp. und 70 Volt erhitzt, so entsteht das Titancarbid TiC in Krystallaggregaten oder in geschmolzenen Massen von krystallinischem Bruche vom spez. Gew. 4,25. Dasselbe wird von Salzsäure nicht angegriffen, wodurch es sich von Titan trennen lässt. Gegen Wasserdampf ist es auch bei 700° indifferent. Bei beginnender Rot-

Digitized by Google

glut entzündet es sich; die bei der Verbrennung frei werdende Wärme ist so gross, dass es weissglühend wird.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass Moissan die Thatsache, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Lichtbogen je nach der Intensität des angewandten Stromes verschiedene Substanzen entstehen, als endgültigen Beweis dafür ansieht, dass die Temperatur des Lichtbogens von der Stromintensität abhängig ist und sich gleichmässig mit der letzteren ändert [1]).

Zirconcarbid ZrC^2

stellte Troost [2]) in der allgemein gültigen Weise mit Strömen von 30 bis 55 Amp. und 70 Volt her.

Thoriumcarbid ThC^2

wurde von Troost (l. c.) im elektrischen Schmelzofen beim Erhitzen eines Gemisches von Thorerde mit Kohle gewonnen. Es hat das spez. Gew. 10,15 bei 15°.

Borocarbid B^6C.

Das Borocarbid B^6C ist zuerst von Joly [3]), dann von Moissan [4]) dargestellt worden. Man erhält es, wenn man den elektrischen Lichtbogen auf Bor und Borverbindungen bei Gegenwart von Kohlenstoff einwirken lässt.

Es stellt einen krystallinischen Körper dar, der in besonders schönen Krystallen auftritt, wenn man das Gemenge von Kohle und Bor in Kupfer zusammenschmilzt und das Metall dann mit Salpetersäure auswäscht. Das Carbid bildet dann schwarze, glänzende Krystalle vom spez. Gew. 2,51. Dasselbe wird von Chlor unter Erglühen angegriffen, wobei Borchlorid und Kohlenstoff entstehen. Im Sauerstoffstrome verbrennt es langsam bei 1000°, doch schwieriger als Diamant, wobei Kohlendioxyd entweicht und ein schwarzer, borsäurehaltiger Rückstand zurückbleibt. Mineralsäuren, sowie Schwefel, Stickstoff und Phosphor sind ohne Einwirkung.

Das Borocarbid ist durch seine Härte ausgezeichnet, welche die des Siliciumcarbides noch übertreffen soll.

---

[1]) Compt. rend. **120**, p. 290; s. a. Violle, L'industrie électrique 1894, III, p. 568.

[2]) Compt. rend. **116**, p. 1227.

[3]) Joly, Compt. rend. 1893, p. 456.

[4]) Moissan, Compt. rend. 1894, p. 556.

Digitized by Google

Chromocarbide.

Wird kohlehaltiges Chrom im elektrischen Ofen mit Kohle dem Lichtbogen eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt ausgesetzt, so entsteht ein Chromcarbid C^2Cr^3 in glänzenden Blättchen vom spez. Gew. 5,61, die in starken Säuren unlöslich, in verdünnter Salzsäure aber löslich sind; sie werden von schmelzendem Kali nur wenig, von Salpeter dagegen stark angegriffen. Das Carbid ritzt Quarz und Topas.

Zuweilen entsteht noch ein zweites Carbid CCr^4 in langen, goldgelben Nadeln vom spez. Gew. 6,75. Dasselbe ist schwerer schmelzbar als Platin und wird durch Königswasser nicht angegriffen. Das Carbid ritzt Quarz. Eine Beimischung von 0,5 % desselben zu Kupfer macht dieses Metall sehr widerstandsfähig [1]).

Molybdäncarbid Mo^2C.

Moissan [2]) erhielt die Molybdänkohlenstoffverbindung, als er reines, nach der Methode von Buchholz durch Erhitzen von Ammonmolybdat bereitetes Molybdändioxyd, in Portionen von 300 g mit je 30 g gepulverter Zuckerkohle gemischt, in einem Kohletiegel in seinem elektrischen Ofen einem Strome von 800 Amp. und 60 Volt aussetzte, bis das ausgebrachte Molybdän völlig geschmolzen war. Am besten gelingt die Darstellung des Carbides durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Teilen Molybdänsäure mit 1 Teile Kohlepulver mittels eines Stromes von 800 Amp. und 50 Volt. Man erhält es so als Schmelze von krystallinischem, glänzend weissem Bruche und dem spez. Gew. 8,9, die sich leicht zerkleinern und in kleine, längliche, gut ausgebildete Prismen spalten lässt. In geschmolzenem Zustande nimmt das Carbid noch Kohlenstoff auf, welcher in Form von Graphit beim Erkalten der Schmelze wieder auskrystallisiert. Beim Erhitzen von Molybdäncarbid mit überschüssigem Molybdändioxyd wird ersteres schon unterhalb des Schmelzpunktes entkohlt und geht in reines Molybdän über.

Umgekehrt nimmt Molybdän, namentlich in geschmolzenem Zustande, leicht Kohlenstoff auf. Wenn man ein Stück des reinen Metalls in Kohlepulver eingebettet längere Zeit auf 1500° erhitzt, nimmt es schon eine kleine Menge von Kohlenstoff auf und wird dadurch so hart, dass es Glas ritzt; erhitzt man es nun auf 300° und taucht es dann plötzlich in kaltes Wasser, so nimmt es eine solche Härte an, dass es Bergkrystall ritzt.

---

[1]) Moissan, Compt. rend. **119**, p. 185.
[2]) Moissan, Compt. rend. 1895, I, p. 1320.

Digitized by Google

Eisencarbide.

Dass geschmolzenes Eisen beträchtliche Mengen Kohlenstoff aufzunehmen befähigt ist, ist ebenso bekannt, wie die Thatsache, dass beim Erkalten der Schmelze der grösste Teil des aufgelösten Kohlenstoffs als Graphit auskrystallisiert, so dass ein Eisen übrig bleibt, welches je nach den Darstellungsbedingungen mehr oder weniger Kohlenstoff in „gebundenem" Zustande enthält, welcher auf die Eigenschaften des Metalles von erheblichem Einflusse ist. Eine Kohlenstoffeisenlegierung der Zusammensetzung Fe^4C führt den Namen Spiegeleisen.

Auf die Bedeutung der Kohlenstoffmetalllegierungen für die Metallurgie wurde bereits mehrfach hingewiesen. Sehen wir davon ab, und durchmustern wir die beschriebenen Carbide auf ihre sonstige praktische Verwertung, so ergibt sich eine Einteilung in zwei Gruppen; die Repräsentanten der einen liefern in einfachster Weise verwertbare Kohlenwasserstoffe, diejenigen der zweiten sind durch ihre ausserordentliche Härte ausgezeichnet und dadurch dem praktischen Leben dienstbar zu machen.

Im Vordergrunde des Interesses stehen zunächst die Carbide der Erdalkalimetalle, welche durch Wasser unter Acetylenentwickelung zersetzt werden ; von ihnen ist das praktisch wichtigste das billigste, das bereits kurz erwähnte

Calciumcarbid CaC^2.

Dasselbe hat Davy[1]) wohl schon in Händen gehabt, denn er beobachtete, dass der bei der Kaliumgewinnung erhaltene Rückstand mit Wasser ein übelriechendes, brennbares Gas lieferte.

Im Jahre 1862 schreibt dann Wöhler in den Annalen der Chemie und Pharmacie 124, S. 220: „Bei sehr hoher Temperatur kann aus der von Caron dargestellen Legierung von Zink und Calcium in Berührung mit Kohle ein Kohlenstoffcalcium hervorgebracht werden, dessen Bildungsweise und Beschaffenheit demnächst mitgeteilt werden sollen. Diese Verbindung hat die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylengas zu zersetzen, denselben Kohlenwasserstoff, der zuerst von Davy entdeckt und in neuester Zeit von Berthelot sowohl durch Zersetzung vieler organischer Stoffe bei Glühhitze, als auch direkt aus Kohle und Wasserstoffgas unter dem Einflusse des

[1]) Ann. Chem. Pharm. 28, p. 144.

Digitized by Google

elektrischen Flammenbogens hervorgebracht worden ist. Das vermittelst des Kohlenstoffcalciums gebildete Gas ist zwar noch nicht analysiert, es ist aber charakterisiert durch die drei unterscheidenden Eigenschaften des Acetylens, nämlich mit einer hellleuchtenden, russenden Flamme zu verbrennen, mit Chlorgas schon im zerstreuten Lichte mit Feuererscheinung und unter Abscheidung von Kohle zu explodieren und aus einer ammoniakalischen Silberlösung die beim Erhitzen so gewaltsam explodierende Verbindung zu fällen."

Wöhlers Entdeckung des Calciumcarbides war wissenschaftlich sehr interessant; doch eignete sich seine Methode nicht zur Herstellung grösserer Mengen der neuen Verbindung.

Während der achtziger Jahre gelang es Borchers, eine Anzahl Metalloxyde und darunter auch den Kalk durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff zu reduzieren; bei Anwendung eines Ueberschusses von Kohle entstanden dabei kohlenstoffreiche Rückstände, denen er damals keine Beachtung schenkte, weil er nach Darstellungsmethoden technisch brauchbarer Metalle suchte.

1893 erhitzte Travers[1]) ein in eine eiserne Flasche eingeschmolzenes Gemisch von Natrium, Calciumchlorid und Retortengraphitpulver 10 Minuten lang und erhielt dabei ein ca. 16% Calciumcarbid enthaltendes Schmelzprodukt.

1894 gewann dann Moissan[2]) das Calciumcarbid aus einem innigen Gemisch von 120 g gebranntem Marmor und 70 g Zuckerkohle durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf eine Temperatur von 3500° mittels eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt während 15 bis 20 Minuten. Die Ausbeute betrug 120 bis 150 g.

Den Verlauf der Reaktion zeigen die beiden Gleichungen:

$$\text{I. } CaO + C = Ca + CO.$$
$$\text{II. } Ca + C^2 = CaC^2.$$

Moissan hat an eine technische Ausnutzung seines Verfahrens vorerst zweifellos nicht gedacht, wohl aus dem Grunde, weil er das Carbid, seine Herstellung und Haupteigenschaften aus der Litteratur als bekannte Thatsachen kannte und daher nicht für patentfähig erachtete.

So war es überraschend, dass im Februar 1894 Bullier unter Nr. 77 168 ein deutsches Reichspatent auf die Darstellung von Calcium-Baryum-Strontiumcarbid nach Moissans Methode erhielt.

Gegen Ende des Jahres 1894 kam aus Amerika die Kunde, dass

[1]) Proceed. Chem. Soc. **118**, p. 15.
[2]) Compt. rend. 1894, p. 501.

Digitized by Google

Willson in Spray in Nord-Carolina bei Versuchen, die Erdalkalimetalle elektrolytisch herzustellen, als Reaktionsprodukt aus Kalk und Kohle eine zusammengeschmolzene Masse erhalten hatte, die man als wertlos in den Bach warf. Da war man sehr erstaunt, grosse Gasblasen aufsteigen zu sehen, und erstaunte noch mehr, als diese Blasen sich entzünden liessen und mit hellleuchtender Flamme brannten. Man wusste in Spray nichts von dem Calciumcarbide der Alten Welt und seiner Eigenschaft, mit Wasser Acetylen zu liefern, liess sich diese neueste Entdeckung in Amerika patentieren und ging flugs an die industrielle Ausnutzung dieser blendenden Leuchtgasquelle. Der Lärm, der damit und darüber in Amerika gemacht wurde, die geringen Herstellungskosten, die das Produkt auszeichnen sollten, fanden nach und nach auch in Europa ein Echo und entfachten, nachdem man sich daran erinnert, dass das Acetylen der Ausgangspunkt eigentlich aller organischer Verbindungen ist, ein vollkommenes Carbidfieber. Als man dann aber daran ging, die verschiedenen Reaktionen auf ihre Verwertbarkeit zu prüfen, sah man bald ein, dass der Enthusiasmus etwas voreilig gewesen war, und dass gerade die Verwertungen des Acetylens, auf die man es in erster Linie abgesehen hatte, und die nach der theoretischen Berechnung glänzende Resultate liefern mussten, völlig aussichtslos waren. Nichtsdestoweniger bleibt das Calciumcarbid ein interessanter Körper, dem trotz allem in der Zukunft eine bedeutende Rolle zu spielen vorbehalten sein dürfte. An Stelle des nervösen Enthusiasmus, der fiebernden Eilfertigkeit, alle möglichen Konsequenzen aus der nun leicht zugänglichen, unversiegbaren Acetylenquelle zu schöpfen und patentieren zu lassen, ist die ruhige, zielbewusste Experimentaluntersuchung getreten, die zwar mühsam und langwierig ist, dafür aber sicher zur Ernte führt.

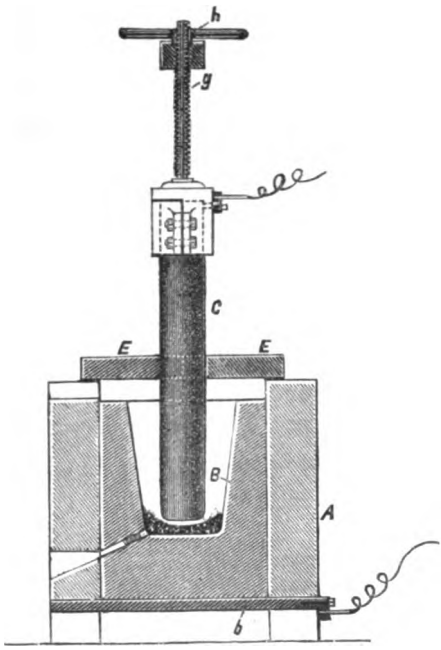


Fig. 2.

Digitized by Google

Die Darstellung des Calciumcarbides im grossen wird in einem Ofen vorgenommen, der ähnlich demjenigen ist, in dem das Aluminium nach dem Héroultschen Verfahren gewonnen wird. Die vorstehende Abbildung (Fig. 2) zeigt den elektrischen Ofen, dessen sich Willson bediente. Das Mauerwerk A umhüllt den aus Kohle B gefertigten Tiegel, der das Gemisch von Kalk und Kohle aufnimmt. Er ruht auf einer Metallplatte b, um durch diese mit der Stromleitung in Verbindung gebracht zu werden. Durch den Deckel E wird ein kräftiger Kohlestab C so eingeführt, dass zwischen diesem und der Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann. Der Apparat gestattete die Anwendung einer Stromstärke von 4000 bis 5000 Amp.

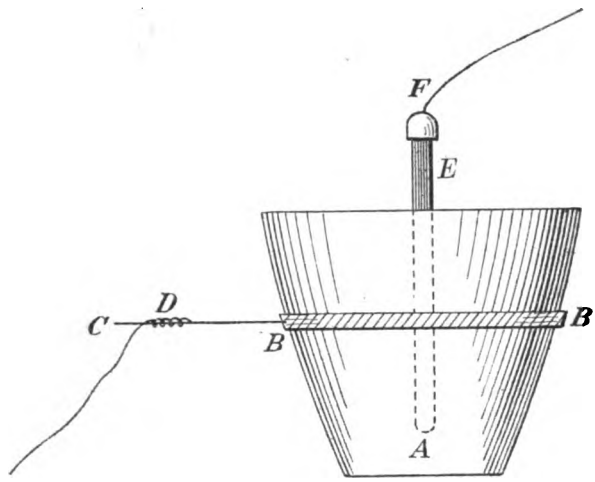


Fig. 3.

Will man das Calciumcarbid im kleinen, etwa im Laboratorium, in der Vorlesung etc., darstellen, so kann man sich einer einfacheren Vorrichtung bedienen [1]). Als Ofen verwendet man dann einen Graphittiegel von 400 bis 500 ccm Inhalt (Fig. 3), welcher bei BB sehr sorgfältig ringsum abgedreht ist und auf dem abgedrehten Teile einen starken eisernen Ring gut verpasst trägt, so dass zwischen Eisen und Graphit überall ein guter Kontakt hergestellt ist. Wird darauf nicht sorgfältig geachtet, so springen an den Stellen mit schlechtem Kontakte Funken über, die natürlich zu Verbrennungen von Tiegel und Eisen führen. Der Eisenring läuft in die kräftige eiserne Stange C

[1]) Fritz Krüger, Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 31.

Digitized by Google

aus, welche bei D mit dem einen Stromzuleitungsdrahte verbunden ist. Der Tiegel dient gleichzeitig als Elektrode.

Als zweite Elektrode fungiert der dicke Kohlestab E, welcher bei F mit dem andern Zuleitungsdrahte verbunden wird. Es empfiehlt sich, an E eine Stellvorrichtung anzubringen, so dass man die Kohleelektrode in A auf und nieder bewegen und möglichst auch seitlich verschieben kann, weil die Reaktion nur in der Hitze des Flammenbogens sich vollzieht und davon nicht getroffene Teile der Beschickung unverändert bleiben.

In den Tiegel bringt man zunächst ganz wenig einer innigen Mischung von 56 Teilen fein gepulvertem Aetzkalk und 36 Teilen Kohlepulver. Dann stellt man den Flammenbogen her und schmilzt die Beschickung zusammen.

Hat man von Anfang an den Tiegel zu weit gefüllt, so hält es schwer, den Lichtbogen zu erhalten und die Masse zum Schmelzen zu bringen. Je nachdem der Schmelzprozess fortschreitet, trägt man in kleinen Portionen von der Kohle-Kalk-Mischung nach, bis der gebildete zähflüssige oder erhärtete Klumpen des Calciumcarbids die gewünschte Stärke erreicht hat.

Man kann so in kurzer Zeit 100 g und mehr Carbid herstellen; der entstandene Kuchen löst sich leicht vom Tiegel los, der Reaktion entgangene Teile sind ohne Schwierigkeit zu entfernen.

Ein Uebelstand bei diesen Versuchen ist, dass bei jeder neuen Zugabe der Kohle-Kalk-Mischung erhebliche Mengen derselben infolge der Hitze aus dem Tiegel geschleudert werden und die Luft des Raumes mit einem höchst unangenehmen, schwarzen Staube erfüllen. Um dieser Unannehmlichkeit zu entgehen, empfiehlt es sich, die fertige Mischung mit einer dünnen Zuckerlösung zu befeuchten und solange durchzukneten, bis die Masse zu einem harten, grobkörnigen Pulver geworden ist. Dadurch wird der gerügte Uebelstand fast völlig beseitigt.

Zur Herstellung des Carbides im kleinen genügen Ströme von 75 Amp. und 40 Volt, doch arbeitet man vorteilhafter, wenn man die Intensität auf 90 bis 120 Amp. steigern kann.

Die Carbidfabrikation mittels des Lichtbogens ist ein interessantes und hübsches Experiment. Man hat im wesentlichen eine grosse bewegliche Kohle, und unter dieser wächst im Laufe der Stunden ein grosser Kuchen an, der am Rande erstarrt ist, während in der Mitte sich ein flüssiges Produkt befindet. Hier und da bricht die innere Masse lavaähnlich durch den äusseren Ring durch. Obschon die Leicht-

Digitized by Google

flüssigkeit der Masse recht verschieden ist und die Temperatur mitunter recht erheblich schwankt, ist das Verhältnis der verbrauchten elektrischen Energie zur Menge des gebildeten Produkts sehr konstant [1]).

Das Calciumcarbid ist ein harter, schwarzer, deutlich krystallinischer Körper; abgesonderte Krystalle sind braunrot, undurchsichtig und glänzend. Es ist unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und hat bei 18° das spez. Gew. 2,22. Seine elektrische Leitfähigkeit kommt der der Kohle nahe. Trockenes Carbid kann in einer Gasflamme stark erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern, dagegen entzündet es sich, wenn man es in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, und verbrennt dann mit starker Lichtentwickelung zu Calciumcarbonat.

Wasserstoff greift es dagegen weder in der Kälte noch in der Hitze an; ebenso ist Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; erst bei 245° wird das Carbid in einer Chloratmosphäre glühend, und es entsteht Chlorcalcium und Kohlenstoff. In trockenem Chlorwasserstoff verbrennt es unter Wasserstoffentwickelung.

Brom wirkt bei 350°, Jod bei 305° auf das Carbid ein; in Schwefeldampf tritt bei 500° Erglühen und Bildung von Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff ein.

Phosphor reagiert unter Erzeugung von Phosphorcalcium, während Stickstoff, Silicium, Bor und die meisten Metalle ohne Einwirkung sind. Von Interesse und Bedeutung für die Stahlindustrie ist es, dass sich Calciumcarbid bei höherer Temperatur als Rotglut mit Eisen verbindet.

Kaliumchlorat und -nitrat oxydieren das Carbid bei Rotglut unter Bildung von kohlensaurem Kalk; Bleisuperoxyd oxydiert es schon bei Temperaturen, die unterhalb Rotglut liegen, unter Flammenerscheinung; das dabei entstehende Blei enthält Calcium und wird entflammt, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleichromat behandelt.

So beständig sich das Calciumcarbid unter den verschiedensten Eingriffen erweist, so unbeständig ist es gegen Wasser. Lässt man es auch nur kurze Zeit an feuchter Luft liegen, so zeigt es deutliche Spuren von Zersetzung; die Farbe hellt sich auf, die Oberfläche wird bröcklig, und es geht von dem Carbide ein penetranter Knoblauchgeruch aus. Giesst man auf das Calciumcarbid Wasser, so tritt sofort stürmische Entwickelung eines Gases von demselben widerlichen Geruche ein. Dieses Gas ist Acetylen. Das Calciumcarbid zerfällt

[1]) Fröhlich, Z. f. Elektrochemie II, p. 165.

Digitized by Google

unter der Einwirkung des Wassers leicht und vollständig in Acetylen und Calciumhydroxyd im Sinne der folgenden Gleichung:

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

In dieser Reaktion liegt die wesentlichste Bedeutung des Calciumcarbides.

Bevor das des weiteren ausgeführt wird, dürfte es angezeigt sein, vorerst die Rentabilität des Carbiddarstellungsverfahrens festzustellen.

Die Willson-Aluminium-Compagnie braucht nach ihren Angaben zur Herstellung von einer Tonne (= 2000 lbs = 908 kg) Calciumcarbid ein Gemisch von 545 kg Kohlenstaub und 908 kg Aetzkalk; es sind dazu 12 Stunden lang 180 elektrische Pferdekräfte erforderlich. Es berechnet sich danach der Preis des Calciumcarbides und des Acetylens nach amerikanischen Preisen wie folgt:

545 kg Kohlenstaub	12 Frcs. 50 Cs.
905 kg gepulverter Aetzkalk	20 „ — „
180 elektrische Pferdekräfte, durch Wasserkraft erzeugt, pro Stunde à 2 Frcs. 50 Cs., während 12 Stunden	30 „ — „
Sonstige Kosten	12 „ 50 „
Preis für 908 kg Carbid	75 Frcs. — Cs.
Preis für 1000 kg Acetylen . . .	200 bis 205 Frcs.

Es ist schwer zu kontrollieren, inwieweit die Angaben über die Herstellungskosten des Calciumcarbides richtig sind, da über die Qualität der angewendeten Rohstoffe nichts gesagt ist und es auch schwer festzustellen ist, ob die aufgewendete elektrische Arbeitskraft wirklich, wie oben angegeben, zur Herstellung des Carbides genügt[1]). Das steht jedenfalls fest, dass man in Europa zur Zeit nicht im stande ist, das Calciumcarbid für den von der Willson-Gesellschaft angeführten Preis herzustellen; und man kann sich des Verdachtes nicht erwehren, dass man bei Aufstellung obiger Rechnung stark mit der Theorie gerechnet hat. Das ist jedenfalls der Fall bei der Berechnung des Acetylenpreises; derselbe ist festgestellt unter der Voraussetzung, dass die Gleichung

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2$$

quantitativ sich erfüllt, und dass das Calciumcarbid chemisch rein ist. Denn aus 1 kg 100%igem Carbide gewinnt man nach obiger Gleichung

[1]) cf. die Berechnung von Fr. Bredel, The Gasworld (London) 1895, p. 286 und Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, p. 16.

Digitized by Google

0,406 kg Acetylen, so dass man 2463 kg Carbid für 1000 kg Acetylen gebraucht. Diese würden mit obiger Preisnormierung 204 Frcs. kosten.

Es ist aber nicht anzunehmen, dass die Willson-Gesellschaft chemisch reines Carbid gewinnt. Die Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen erzeugt ein Calciumcarbid, welches nach ihren Angaben durchschnittlich 79%ig ist[1]). Um aus solchem Produkte 1000 kg Acetylen herzustellen, sind 3118 kg notwendig. Ueber die Herstellungskosten des Carbides in Neuhausen ist leider nichts bekannt; ein direkter Vergleich ist also nicht zu ziehen. Legt man den Verkaufspreis obigen Carbides der Schweizer Werke von 0.40 M. pro Kilogramm (bei grösseren Posten) zu Grunde, so belaufen sich die Kosten für 1000 kg Acetylen auf 1247.20 M.

Unter solchen Umständen ist es nicht möglich, sich ein Bild über die Rentabilität einer Calciumcarbidindustrie zu machen.

Welche Verwendungen lassen sich für das Calciumcarbid nun wohl voraussehen?

Direkt können die Carbide bei der Metallraffination, besonders zu Reduktionszwecken bei der Flusseisenerzeugung, angewendet werden, wozu sie vortrefflich geeignet sind.

Die Hauptmenge wird aber gleich am Herstellungsorte auf Acetylen zu verarbeiten und dieses in flüssiger Form in den Handel zu bringen sein. Das Acetylen wird das wichtigste Produkt der Carbidindustrie werden. Ihm wendet sich daher unser volles Interesse zu.

Das Acetylen $C^2H^2 = CH \vdots CH$ ist das niedrigste Glied der Acetylenreihe; es wurde zuerst von Berthelot 1859 aus seinen Metallverbindungen in reinem Zustande abgeschieden und benannt[2]). Es entsteht aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Aethylen, Methan etc., beim Leiten ihrer Dämpfe durch eine rotglühende Röhre oder bei der Einwirkung des Induktionsfunkens. Von höchstem Interesse aber ist es, dass man das Acetylen auch direkt aus seinen Elementen, aus Kohlenstoff und Wasserstoff, darstellen kann, nämlich indem man zwischen zwei Kohlespitzen in einer Wasserstoffatmosphäre einen elektrischen Flammenbogen erzeugt — eine ebenfalls von Berthelot entdeckte Thatsache[3]). Acetylen findet sich im Leuchtgase, dessen eigentümlichen Geruch es bedingt, und entsteht bei der unvollständigen

---

[1]) cf. Wedding, Journ. f. Gasbel. 1894, p. 273.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. III, 57, p. 82.

[3]) Daselbst IV, 13, p. 143.

Digitized by Google

Verbrennung von Kohlenwasserstoffen; so erhält man es leicht in erheblicheren Mengen, wenn man die Flamme eines Bunsenbrenners durchschlagen lässt; selbst in einem grossen Raume macht dann das entstandene Acetylen sich bald durch einen penetranten Geruch bemerkbar. Es entsteht ferner aus Chloroform durch Einwirkung von Natrium oder beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Kupfer; sehr bemerkenswert ist noch seine Bildung bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen gewisser organischer Säuren, wie der Fumarsäure, der Maleïnsäure etc.

Man stellte bis vor kurzem das wenige Acetylen, welches man für Reaktionen im Laboratorium oder in der Vorlesung brauchte, durch Kochen von Aethylenbromid mit konzentrierter alkoholischer Kalilösung dar, wobei sich folgende Gleichung erfüllte:

$$C^2H^4Br^2 + 2KOH = C^2H^2 + 2KBr + 2H^2O;$$

oder man liess Leuchtgas mit zurückgeschlagener Flamme brennen, aspirierte die austretenden Gase durch eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat oder Kupferchlorür und schied durch Kochen der ausgefallenen Metallverbindungen mit konzentrierter Salzsäure das Acetylen wieder ab. Grössere Mengen dieses Gases zu gewinnen war eine recht langwierige Arbeit. Erheblich bequemer wurde dieselbe, als Maquennes[1]) aus Baryumcarbonat, Kohle und Magnesium das Baryumcarbid darstellen lehrte, welches durch Uebergiessen mit Wasser Acetylen lieferte; aus 100 g des amorphen, blaugrauen, bröckligen Reaktionsproduktes konnten so mit leichter Mühe 5200 bis 5400 ccm Acetylen gewonnen werden, die noch ca. 0,6% Wasserstoff enthielten. Als dann endlich der elektrische Strom Calciumcarbid in beliebigen Mengen erzeugte, hatte auch die Beschaffung beliebiger Mengen Acetylen keine Schwierigkeit mehr.

Das Acetylen ist ein Gas, welches durch einen höchst penetranten Geruch nach Knoblauch ausgezeichnet ist — eine Unannehmlichkeit, welche insofern ihr Gutes hat, als man durch dieselbe schon auf kleine Mengen des Gases in Wohnzimmern etc. aufmerksam wird.

Die Gasdichte des Acetylens beträgt 0,91 (Luft = 1) oder 13 (H = 1), entsprechend der Molekularformel C^2H^2.

Das Gas lässt sich leicht verflüssigen, und zwar liegen seine Verdichtungspunkte unter einem

---

[1]) Compt. rend. 115, p. 558.

Digitized by Google

Druck von	bei Temperatur
1 Atm.	— 82° C.
9 Atm.	— 33,6° C.
11,01 Atm.	— 23,0° C.
17,06 Atm.	— 10,0° C.
21,53 Atm.	0° C.
25,48 Atm.	+ 5° C.
32,77 Atm.	+ 13,5° C.
39,76 Atm.	+ 19,5° C.

Die kritische Temperatur liegt bei + 37°, der Siedepunkt bei etwa — 83° C. Bei 19,5° liefert 1 kg flüssiges Acetylen 896 l Gas von gewöhnlichem Atmosphärendruck [1]). Beim Ausfliessen wird das flüssige Acetylen durch die Verdunstungskälte zum Teil fest und bildet dann eine schneeartige brennbare Masse.

Wasser nimmt das gleiche Volum, Alkohol und Aether noch mehr an Acetylen auf; dagegen absorbieren 100 Vol. gesättigter Kochsalzlösung nur 5 Vol. des Gases, so dass man dasselbe praktisch über letzterer auffangen wird.

Leitet man Acetylen in ammoniakalische Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung, so werden die Verbindungen C^2H^2, Cu^2O und C^2H^2, Ag^2O gefällt, deren Konstitution wahrscheinlich den Formeln $C^2HCu.CuOH$ und $C^2HAg.AgOH$ entspricht. Erstere ist rotbraun, letztere weiss; beide explodieren beim Erhitzen sehr heftig. Aus der ammoniakalischen Lösung von Silberchlorid wird ein voluminöser, weisser Niederschlag $C^2HAg.AgCl$ gefällt.

Leitet man Acetylen über erhitztes Kalium und Natrium, so entstehen unter Entwickelung von Wasserstoff die Verbindungen C^2HK und C^2HNa, welche durch Wasser heftig zersetzt werden.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Acetylen langsam absorbiert, indem wahrscheinlich eine Sulfosäure gebildet wird; kocht man die Lösung mit Wasser, so entstehen Acetaldehyd und Krotonaldehyd.

Durch Chlorgas wird Acetylen unter Verpuffung zersetzt; die Reaktion erfolgt unter Entflammung des Acetylens und starker Russbildung selbst bei schwacher Isolation; das Experiment kann auch im Dunkeln ausgeführt werden, wenn man auf das Gasgemisch einen Moment Magnesiumlicht wirken lässt. Noch einfacher gestaltet sich die Anordnung, wenn man in einen kleinen Cylinder etwas kon-

[1]) Journ. of the Franklin Inst. 1895, 139, p. 321.

Digitized by Google

zentrierte Chlorkalklösung, ein Körnchen Calciumcarbid und etwas Salzsäure zusammengibt; die abgeschiedenen Gase vereinigen sich dann auch im Dunkeln unter schwacher Detonation und blendender Lichterscheinung, welche Reaktion sich in kurzen Intervallen wiederholt.

Mit erwärmtem Antimonchlorid vereinigt sich Acetylen zu der in Blättchen krystallisierenden Verbindung $SbCl^3$, C^2H^2, welche beim Destillieren in $SbCl^3$ und symmetrisches Dichloräthylen CHCl : CHCl zerfällt.

Mit Brom bildet Acetylen die Verbindungen $C^2H^2Br^2$ und $C^2H^2Br^4$; erstere siedet bei 106—109°, letztere bei 137°. Leitet man Acetylen in alkoholische Jodlösung, so entsteht ein festes und ein flüssiges Acetylenjodid, von denen das erstere in bei 73° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Das durch die Goldlaugereien in Transvaal erheblich gesteigerte Bedürfnis nach Cyankalium hatte die Aufmerksamkeit der Industrie auf eine lange bekannte Reaktion gelenkt, die in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$C^2H^2 + N^2 = 2HCN,$$

d. h. es lässt sich Acetylen und Stickstoff direkt zu Blausäure vereinigen, und zwar geht diese Verbindung unter der Einwirkung elektrischer Funken von statten. Es hat sich indessen bald gezeigt, dass diese Reaktion für eine industrielle Verwertung nicht geeignet ist.

Ob die Eigenschaft des Acetylens, durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Oxalsäure und durch Chromsäurelösung in Essigsäure überzugehen, den üblichen Darstellungsweisen der genannten Säuren Konkurrenz zu machen geeignet ist, ist mindestens zweifelhaft.

Gleich nach dem Auftauchen des Acetylens aus Calciumcarbid wurde die Gewinnung von „Mineralspiritus“ ins Auge gefasst und deren Rentabilität durch Rechnung scheinbar schlagend bewiesen. Diese Rechnungen waren auf Grund des folgenden Vorganges aufgestellt:

$$C^2H^2 + H^2 = \underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4}$$

$$C^2H^4 + SO^2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO^2\!<\!\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}}$$

$$SO^2\!<\!\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix} + H^2O = \underset{\text{Alkohol}}{C^2H^5OH} + SO^2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Das Gelingen des ganzen Prozesses hängt einzig und allein von der

Digitized by Google

Erfüllung der ersten Gleichung ab. Die Möglichkeit derselben ist von Berthelot dargethan worden, und es ist wohl interessant, ihn selbst darüber zu hören.

In seiner Mitteilung darüber an die Pariser Akademie [1]) weist Berthelot auf die Aehnlichkeit des Acetylens mit dem Aethylen hin und fährt dann fort: „Je terminerai en établissant une relation nouvelle entre l'acétylène et le gaz oléfiant, fondée sur leur transformation réciproque. J'ai dit plus haut comment le gaz oléfiant et ses hydrates (alcool, éther) fournissent de l'acétylène; mais ce rapprochement repose sur des phénomènes de déstruction compliqués et opérés à la température rouge. J'ai réussi à exécuter la métamorphose inverse à une basse température, c'est à dire à changer l'acétylène en gaz oléfiant

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$

Il suffit de traiter par l'hydrogène naissant la combinaison qui résulte de l'action de l'acétylène pour le protochlorure de cuivre ammoniacal. J'ai fait plusieurs essais infructueux avant d'arriver au résultat cherché. L'hydrogène naissant développé dans une liqueur acide n'a pas fourni d'effets convenables.

„Mais il en a été tout autrement de l'hydrogène naissant produit par la réaction du zinc sur l'ammoniaque, en présance du composé acétylcuivreux. Dans ces conditions, il se dégage un gaz très-riche en gaz oléfiant, lequel demeure mélangé avec de l'hydrogène et un peu d'acétylène. On isole le gaz oléfiant et on le purifie par un procédé particulier que j'ai découvert et qu'il serait trop long d'exposer. Puis on soumet à l'analyse eudiométrique le gaz oléfiant obtenu dans un état de pureté parfaite."

In einer späteren Mitteilung [2]) sagt Berthelot: „Ich habe früher gezeigt, dass sich das Acetylen leicht durch einfache Addition von Wasserstoff in ölbildendes Gas umwandeln lässt."

Diese Aeusserungen des französischen Chemikers, noch erläutert durch die einfache Gleichung

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4,$$

sind der Anlass zu den sanguinischen Hoffnungen gewesen, welche die neue Acetylenquelle in Bezug auf Spiritusgewinnung in unseren Tagen erweckte. Die auf Grund der obigen Umsetzungsgleichungen

[1]) Compt. rend. 50, p. 806.
[2]) Compt. rend. 54, p. 515.

Digitized by Google

aufgestellten Kostenanschläge im Vereine mit der Willsonschen Rechnung über die Herstellung des Calciumcarbids lieferten ein geradezu glänzendes Resultat, um so mehr, als der Mineralspiritus rein, d. h. frei von Fuselölen u. s. w., die dem Kartoffelspiritus stets in grossen Mengen beigemischt sind, entstehen musste.

Indessen man weiss, was solche „leicht" herbeizuführenden Reaktionen, namentlich in quantitativer Beziehung, häufig für Schwierigkeiten machen. Als Berthelot seine Abhandlung schrieb, hatte er den neuen Weltbürger, das Acetylen, nur in geringer Menge, auf sehr umständlichem Wege gewonnen, zur Verfügung, und seine Bemühungen waren lediglich darauf gerichtet, den wissenschaftlichen Nachweis zu führen, dass dieser einfachste Kohlenwasserstoff die Möglichkeit gewährt, zu höheren Kohlenwasserstoffreihen zu gelangen. Diesen Nachweis zu erbringen ist ihm leicht geglückt, da er Acetylen C^2H^2 in Aethylen C^2H^4 und dieses in Aethan C^2H^6 überzuführen, ja mit Hilfe von Platinmohr auch eine direkte Vereinigung von Acetylen und Wasserstoff zu Aethan zu stande zu bringen vermochte.

Wie steht es nun aber mit der Darstellung von Alkohol aus Acetylen? Es sind in dieser Beziehung neuerdings angestellte Versuche von F. Krüger[1]) von grossem Interesse. Seine Arbeitsweise gestaltete sich so, dass er auf Acetylen, sei es in statu nascendi, sei es in Mischung, Wasserstoff einwirken liess, das oder die Gase mit Wasser wusch, mit Chlorcalcium trocknete und in konzentrierte Schwefelsäure leitete; zeigte die letztere nach Beendigung des Versuches eine Aenderung durch Gewichtszunahme oder Färbung, so wurde sie mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Wasserdampf ein Destillat gewonnen, welches den entstandenen Alkohol enthalten musste. Dieses Destillat wurde dann geprüft.

Zuerst wurde Calciumcarbid mit Zinkstaub gemengt und Wasser zutropfen gelassen: die vorgelegte Schwefelsäure blieb farblos und nahm nicht an Gewicht zu. Dagegen entwichen Ströme von unverändertem Acetylen.

Der Verlauf war derselbe, wenn das mit Zinkstaub gemischte Calciumcarbid mit Salzsäure, salzsaurer Zinnchlorürlösung oder Ammoniak zersetzt wurde.

Dann wurde ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff über platinierten Asbest geleitet, der durch Tränken von Asbest mit Platinchloridlösung und Erhitzen mit Glycerin und Kalilauge hergestellt war.

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 32.

Digitized by Google

Als sich bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion bemerken liess, wurde das den Platinasbest enthaltende Rohr erhitzt, doch fand schon bei dunkler Rotglut eine so starke Abscheidung von Kohle statt, dass sich das Rohr verstopfte. Es trat also Zersetzung des Acetylens ein; Alkohol aber fand sich auch hier nicht.

Endlich wurde auch der von Berthelot eingeschlagene Weg beschritten: Acetylen wurde in ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet und das entstandene Acetylenkupfer mit Zinkstaub und Ammoniak behandelt. Auch dabei entwich viel unverändertes Acetylen, ein Teil aber wurde in andere Verbindungen übergeführt, die nicht mehr unangenehm rochen. Die vorgelegte Schwefelsäure färbte sich dunkel und zeigte eine geringe Gewichtszunahme. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich relativ viel Harz ab, und die Flüssigkeit roch angenehm aromatisch, nach Terpentinöl und Kampfer. Destillierte man dann mit Wasserdampf, so gingen ausser einem wässerigen Destillate mit den Dämpfen kleine Oeltröpfchen über, die an der Luft bald verharzten; Alkohol war nicht vorhanden.

Auch ein Versuch, aus Aethylidenjodid $CH^3.CHJ^2$, welches aus Acetylen und Jodwasserstoffsäure gewonnen wird — eine sehr mühselige Arbeit —, Alkohol darzustellen, ist Krüger und Pückert[1]) nicht gelungen, während N. Caro[2]) dabei zu dem gewünschten Ziele gelangt sein will.

Genug, alle die Arbeiten haben schon bei Laboratoriumsversuchen zu keinem Ziele, nicht einmal zu nachweisbaren Mengen Alkohol geführt — da ist denn wohl zur industriellen Ausnutzung der oben skizzierten Reaktion keine Aussicht.

Nichtsdestoweniger ist es interessant, einen Kostenanschlag von Krüger (l. c.) wiederzugeben, der die Gewinnung von Mineralspiritus von theoretischen Formeln aus im Auge hat, und der im Vergleiche mit den zuerst darüber aufgestellten recht pessimistisch sich ausnimmt. Es sind ausser Calciumcarbid zur Spiritusgewinnung notwendig Zinkstaub, Ammoniak und Schwefelsäure, die nach der Theorie wieder nutzbar gemacht werden sollen. Der Zinkstaub, welcher gewöhnlich gegen 90 % metallisches Zink enthält, geht in Zinkoxyd über, dessen Wert höchstens auf die Hälfte des angewendeten Rohmaterials zu veranschlagen ist; das Ammoniak geht sicher verloren, und die Schwefelsäure wird so verdünnt und verunreinigt, dass eine

[1]) Chem. Ind. 1895, p. 454.
[2]) Chem. Ind. 1895, p. 226.

Digitized by Google

Aufarbeitung nicht denkbar erscheint. Die bei der Reaktion von Wasser auf Calciumcarbid als Nebenprodukt fallende Kalkmilch dürfte wegen ihres anhaftenden Acetylengeruches und ihrer Verunreinigung durch Kohlestückchen auch nur schwer zu verwenden sein. Es sind also dafür keine Abzüge von den Kosten statthaft. Nehmen wir nun an

für 1000 kg Calciumcarbid	M. 80.—
für 1100 kg Zinkstaub % 45 M.	„ 495.—
für 200 kg Ammoniak % 30 M.	„ 60.—
für 3000 kg Schwefelsäure % 6.50 M. . . .	„ 195.—
	M. 830.—
Davon ab halber Wert des Zinkstaubs . .	„ 247.50
	M. 582.50

Da man theoretisch aus 1000 kg Calciumcarbid, welche 406 kg Acetylen liefern, ca. 900 l absoluten Alkohol erhält, so würden diese M. 582.50 kosten, oder für 10000 Literprozent würden sich M. 64.70 berechnen und zwar nur in Rohmaterial ohne Berechnung von Einrichtung, Verzinsung, Amortisation, Kohlenverbrauch und Löhnen. Nun soll aber nach Berthelot 1 Vol. Schwefelsäure 120 Vol. Acetylen absorbieren, demnach würden statt 3000 kg 5350 kg Schwefelsäure in obige Rechnung einzusetzen sein, und der Preis für die 10000 Literprozent würde sich auf M. 81.70 erhöhen.

Also auch unter Zugrundelegung theoretischer Werte und eines sehr niedrigen Carbidpreises würde sich danach die Spiritusgewinnung aus Kohlenstoffcalcium nicht lohnen.

Die Hauptbedeutung des Acetylens liegt darin, dass es unter Entwickelung einer hohen Lichtintensität verbrennt. Die Flamme russt in gewöhnlichen Brennern; sorgt man aber durch besondere Konstruktionen der Brenner für eine vollständige Verbrennung, so erhält man ein blendend weisses Licht, welches das des Leuchtgases um das Zehnfache übertrifft.

Mischt man das Acetylen mit der zu seiner vollständigen Verbrennung nötigen Menge Sauerstoff, die sich nach der Gleichung

$$C^2H^2 + O^5 = 2CO^2 + H^2O$$

berechnet, so erfolgt beim Entzünden des Gasgemisches eine äusserst heftige Explosion; da sich die Temperatur der in Sauerstoff verbrennenden Acetylenflamme nach der Berechnung auf

$$\frac{310050}{2 \times 44 \times 0{,}2169 + 18 \times 0{,}4805} = 11178^0$$

Digitized by Google

stellt, so würde der Explosionsdruck $(1 + 0{,}00366 \times 11178) = 41{,}9$ Atm., d. h. 43 kg/cm² betragen [1]).

Mit Luft explodiert das Acetylen am kräftigsten, wenn es auf 1 Vol. 12 Vol. Luft gemischt enthält. Aus der theoretischen Verbrennungstemperatur in Luft (3200°) würde sich ein Druck von 12,71 Atm. resp. 13 kg/cm² ergeben. Wenn Acetylen und Luft im Verhältnisse 4 : 5 gemischt ist, tritt noch gerade Explosion ein.

Berechnet man wie oben die Wirksamkeit des Wasserstoffs und Leuchtgases, so gelangt man zu folgender Tabelle [1]):

	1 cm³ Gas leistet die Arbeit von		Verbrennung in Sauerstoff		Verbrennung in Luft	
	Kal.	H.P.St.	Temp.	Druck	Temp.	Druck
			Celsius	Atm.	Celsius	Atm.
Wasserstoff . .	3 045	4,782	6 700°	25,5	2 653°	10,71
Leuchtgas . . .	5 400	8,480	7 100°	27,0	2 556°	10,35
Acetylen . . .	11 885	21,804	11 178°	41,9	3 200°	12,71

Danach ist das Acetylen den beiden andern Gasen an Arbeitsfähigkeit überlegen. Es fragt sich nun, welche theoretische Energieausbeute durch die Vergasung des Kohlenstoffs in Form von Acetylen erzielt werden könnte.

Die Reaktionen sind:

1. im elektrischen Ofen

$$CaO + 3C = C^2Ca + CO;$$

2. bei der Umwandlung in Acetylen

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2;$$

somit beide Reaktionen vereinigt

$$CaO + 3C + 2H^2O = C^2H^2 + CO + Ca(OH)^2,$$

wonach $3 \times 12 = 36$ gr Reaktionskohle 26 gr = 22,33 l Acetylen liefern.

Die thermochemischen Werte sind:

$$(C^2H^2) = -47{,}760 \text{ Kal.}$$
$$(H^2, O) = +68{,}460 \quad „$$
$$(C, O) = +29{,}690 \quad „$$

Demnach sind an elektrischer Energie aufzuwenden

$$47{,}760 + 68{,}460 - 29{,}690 = 86{,}540 \text{ Kal.}$$

[1]) Lüpke, Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 148.

Digitized by Google

Da die Verbrennungswärme des Acetylens nach Thomsen pro Molekül 310,05 Kal. beträgt, repräsentieren die dem Molekulargewichte entsprechenden 22,331 Acetylen dieselbe Wärmemenge. Demgemäss werden mittels 36 gr in die Form von Acetylen übergeführten Kohlenstoff bei der Verbrennung

$$310{,}050 - 86{,}540 = 223{,}510 \text{ Kal.}$$

gewonnen. Nun beträgt die Verbrennungswärme von (Holz-) Kohle nach Berthelot und Petit 97,65 Kal., so dass bei direkter Verbrennung jener (3 × 12) Kohlenstoffmenge $3 \times 97{,}65 = 292{,}950$ Kal. gewonnen würden. Der Nutzeffekt beträgt also

$$\frac{223{,}510 \times 100}{292{,}95} = 76{,}2\ \%.$$

Der Verlust ist durch das entweichende Kohlenoxyd (siehe die Gleichung) hervorgerufen.

Vergleicht man nun dieses Resultat des Acetylenheizwertes mit mit dem des Leuchtgases und des Dowsongases, so ergibt sich folgendes [1]).

Aus 1 kg Rohkohle, die unter Entwickelung von 7423 Kal. direkt verbrennen würde, lassen sich 327 l Leuchtgas mit einem Heizwerte von 1900 Kal. erhalten, so dass der Nutzeffekt nur 25,6 % betragen würde. Selbst wenn man den Brennwert der bei der Leuchtgasfabrikation gewonnenen Koks, nämlich 47,9 % desjenigen der Rohkohle, hinzufügt, würden erst 73,5 % der Energie der letzteren ausgenützt. Es wäre somit zum Betriebe der Gasmotoren das Acetylen vorzuziehen, falls die zu seiner Bereitung aufzuwendende Energie nicht zu teuer wäre.

Anders liegt die Sache bei dem Dowsongase, einem Gemische von Generatorgas und Wassergas, welches mehr und mehr zu mechanischer Arbeitsleistung herangezogen wird. 1 kg Rohkohle liefert nämlich 4700 l Dowsongas mit einem Heizwerte von 6200 Kal., d. h. 83,5 % Wärmeabgabe — eine Energieausnutzung, welche das Acetylen konkurrenzunfähig macht.

In günstigster Weise aber zur Geltung kommt das Acetylen als Beleuchtungsmittel [1]) [2]). Das geht am besten aus einem Vergleiche mit andern Kohlenwasserstoffen hervor.

Bekanntlich kann man in einer Flamme drei verschiedene Kegel-

---

[1]) Nach Lübke l. c.

[2]) Zeitschr. f. Beleuchtungswesen I, p. 99 u. 179.

Digitized by Google

zonen unterscheiden: einen inneren nicht sichtbaren Kegel, welcher unveränderte Gase enthält, die wegen Luftmangels nicht verbrennen können; einen mittleren hellleuchtenden Kegel, in welchem die Kohlenwasserstoffe unter Abspaltung von Kohlenstoff zersetzt und letzterer auf eine mehr oder weniger hohe Temperatur gebracht wird, und endlich einen äusseren, fast unsichtbaren Mantel, in welchem die Verbrennung infolge allseitiger Berührung mit der Luft eine vollständige ist. Nun ist es eine Thatsache, dass die Leuchtkraft einer Kohlenwasserstoffflamme mit dem Gehalte derselben an Kohlenstoff und der durch die Verbrennung hervorgebrachten Temperatur zunimmt. Bezeichnen wir mit p die Kohlenstoffmenge in Bezug auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff, mit t die theoretische Verbrennungstemperatur in Luft und mit L die Zahl der Normalkerzen, welche sich ergeben, wenn 5 englische Kubikfuss in einer Stunde verbrennen, so findet man für

Kohlenwasserstoff	p	t° C.	L	$\frac{L}{t \cdot p}$
CH^4	3,0	2400	5,2	0,000722
C^2H^6	4,0	2850	35,7	0,003131
C^3H^8	4,5	2853	56,7	0,004416
C^2H^4	6,0	2750	70,0	0,004242
C^2H^2	12,0	3200	210,0	0,005468

Die Werte $\frac{L}{t \cdot p}$ sind allerdings nicht gleich, so dass eine direkte Proportionalität zwischen den Grössen L, t und p nicht besteht; es hängt daher von dem noch nicht genau bekannten Verlaufe der chemischen Prozesse im mittleren Mantel ab, welcher Prozentsatz der chemischen Energie in Licht übergeführt wird. Jedenfalls erweist sich das Acetylen den andern oben angeführten Kohlenwasserstoffen überlegen.

Es wurde bereits angeführt, dass das Acetylen nach dem Anzünden mit stark russender Flamme brennt; das Russen lässt sich vermeiden, wenn man das Acetylen mit geeigneten Mengen — $^2/_3$ seines Volums — Luft, Leuchtgas oder dem gleichen Volum Kohlendioxyd vermischt; im letzteren Falle zeigt die blendend weisse Flamme einen nur sehr kleinen und hellblauen nichtleuchtenden Kern; der Acetylenverbrauch ist aber $1\,^1/_2$mal so gross wie beim Vermischen des Gases mit Luft [1]); man kann denselben Effekt auch durch eigenartige

[1]) Krüger, Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 111.

Digitized by Google

Brennerkonstruktionen erreichen. In letzterem Falle fällt die fast vollkommene Abwesenheit eines dunklen nicht leuchtenden Kernes und die völlige Ruhe der Flamme auf; das Tanzen und Flackern, welches leichtere Gase bei der Verbrennung zeigen, fehlt bei der Acetylenflamme. Andererseits erfordert das Acetylen etwa 60 mm Wasserdruck, um in günstigster Weise zu verbrennen.

Die Leuchtkraft des gewöhnlichen Gases variiert bekanntlich sehr stark mit der Konstruktion der zu seiner Verbrennung dienenden Brenner. Während der gewöhnliche Hohlkopfbrenner 11,5 l Gas, der Argandbrenner 10 l pro Stundenkerze verbraucht, sinkt der Konsum in der Siemenslampe Nr. 00 auf 3,7 l pro Stundenkerze. Noch günstiger ist die Ausnutzung im Auerlichte, dessen Verbrauch nur 3,7 l pro Stundenkerze beträgt. Der Gasverbrauch der Acetylenflamme ergibt sich im Mittel aber nur auf 0,6·1 pro Stundenkerze. Bei der „Reginalampe" von Schülke, die mit reinem Acetylen gespeist wird, werden nach Wedding bei einem stündlichen Verbrauche von 21,41 l Gas 30 Normalkerzen erzeugt. 100 Normalkerzenstunden würden daher einen Konsum von 71 l Acetylen im Preise von 11,33 Pfg. (1 kg $CaC^2 = 275$ l $C^2H^2 = 40$ Pfg.) voraussetzen.

Für die praktische Verwendung eines Leuchtstoffes kommt noch in Betracht, dass derselbe viel Licht, aber wenig Wärme und wenig Verbrennungsprodukte erzeugt. Auch in letzterer Beziehung leistet das Acetylen durchaus Günstiges, denn infolge seiner geringen Wärmetönung erhitzt es die beleuchteten Räume erheblich weniger als Leuchtgas und entwickelt für gleichen Lichteffekt kaum die Hälfte Kohlendioxyd und Wasserdampf.

Vergleichen wir das Acetylenlicht mit andern Leuchtkörpern[1]).

Das elektrische Glühlicht verbraucht pro 100 Normalkerzenstunden 300 bis 350 Wattstunden; da nun gegenwärtig 100 Wattstunden für Beleuchtungszwecke durchschnittlich 7 Pfg. (inkl. Lampenersatz) kosten, so würde bei Acetylenbeleuchtung trotz des noch hohen Preises des Calciumcarbides gegenüber dem elektrischen Glühlichte eine Ersparnis von 54,59 % erzielt werden können. Natürlich fallen die Unkosten beider mit dem Kostenpreise der elektrischen Energie. Doch ist letztere für metallurgische Zwecke, demgemäss auch für Calciumcarbidgewinnung, billiger als für Beleuchtungszwecke und kann, da der Verbrauch des Carbids an den Ort der Erzeugung der elektrischen Energie nicht gebunden ist, unter Umständen — Ausnutzung von Wasserkraft — sehr erheb-

[1]) Nach R. Lüpke l. c.

Digitized by Google

lich wohlfeiler werden, als die zur direkten Beleuchtung in Glühlampen aufzuwendende elektrische Energie. Die Aachener Werke geben jetzt 100 Wattstunden für Motorenbetrieb zu 1,8 Pfg. ab. Nun bedarf man zur Erzeugung von 1 kg reinem Carbide theoretisch einer elektrischen Energiemenge = 1352 Kal. = 1562 Wattstunden. Rechnet man für 1 t Reduktionskohle 20 M., so würden 71 l Acetylen 5,95 Pfg. kosten, und die Ersparnis der Acetylenbeleuchtung gegenüber dem elektrischen Glühlichte würde sich unter obigen Bedingungen auf 73,82 % belaufen.

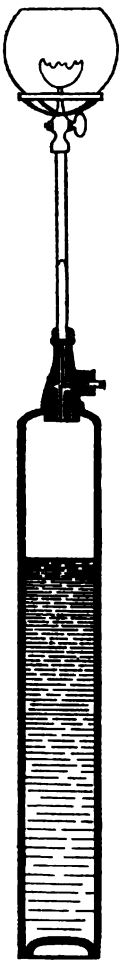


Fig. 4.

Das Bogenlicht freilich ist billiger als das Acetylenlicht, da 100 Normalkerzenstunden desselben nur (100 Wattstunden = 7 Pfg.) 4,48 Pfg. kosten.

Mit dem Leuchtgase in Argandlampen kann das Acetylen den Kampf wohl aufnehmen, denn 100 Normalkerzenstunden der Argandlampe kosten 14,40 Pf. (à m^3 Leuchtgas 16 Pfg.), da 20 Normalkerzen 180 l Leuchtgas pro Stunde erfordern. Die Reginalampe spart somit 28,5 %, und das Leuchtvermögen gleicher Volumina Leuchtgas und Acetylen in jenen Lampen verhält sich wie 1 : 12,7.

Besonders wichtig ist es, dass man das Acetylen auch in flüssigem Zustande zu Beleuchtungszwecken verwenden kann. Die nebenstehende Abbildung zeigt eine Lampe in direkter Verbindung mit einem Stahlcylinder, der flüssiges Acetylen enthält (Fig. 4), wie es in einer Mannheimer Fabrik bereits hergestellt wird[1]). Dadurch wird es möglich, einzelne Häuser, Gehöfte etc. mit Gasbeleuchtung zu versehen. Bedeutungsvoller als das dürfte die Anwendung von flüssigem Acetylen für das Signalwesen oder bei Waggon- und Bojenbeleuchtung sein, da man mit demselben für längere Zeit ein helles ruhiges Licht schaffen kann. Denn 10 l flüssiges Acetylen, welche 3600 l Gas entsprechen, repräsentieren $3600 . {}^{100}/_{71} = 5070$ Normalkerzenstunden

[1]) Flüssiges Acetylen wird von der Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Mannheim in Flaschen von 5 und 6 kg geliefert, und berechnet die Firma 12 M. für 1 kg ab Rheinau, ohne Emballage, Cylinder à 5 kg mit 35 M., Cylinder à 3 kg mit 30 M. das Stück. Bei grösserem Absatze glaubt die Firma, das Acetylen später zum Preise von 2 M. für 1 kg in den Handel bringen zu können. (1 kg Acetylen = 0,86 cbm.)

Digitized by Google

oder sind im stande, eine Reginalampe 7 Tage lang mit einer Flamme von 30 Normalkerzen brennen zu lassen.

Auf einen andern Vorzug der Acetylenbeleuchtung gegenüber dem Leuchtgase hat A. Frank[1]) hingewiesen. Er berechnet, dass zur Gewinnung von 1000 kg Calciumcarbid, selbst bei Maschinenbetrieb der Dynamos, 3400 kg Steinkohlen mittlerer Güte ausreichen, während die gleiche Menge Licht, die mit Leuchtgas erzeugt werden soll, die dreifache Menge guter Steinkohlen erfordert. Bei Anwendung von Wasserkraft zum Treiben der Dynamos würde die Ersparnis sogar 90 % übersteigen.

Nichtsdestoweniger hat das Acetylen zur Zeit keine Aussicht, das Leuchtgas zu verdrängen und an seine Stelle zu treten, vorzugsweise deshalb, weil es bei seinem jetzigen Preise den Kampf mit dem Auerlichte nicht aufnehmen kann. Denn die Auerlicht-Leuchtgasflamme verbraucht bei 57 Normalkerzen Lichtstärke pro Stunde nur 112 l Leuchtgas, so dass sich die Unkosten unter Berücksichtigung der Abnutzung der Strümpfe und der Abnahme ihres Emissionsvermögens auf nur 4,34 Pfg. belaufen. Wird der Auerbrenner gar mit Wassergas geheizt, wovon 1 m^3 5 Pfg. kostet, so wird seine Leuchtkraft bei 210 l Gasverbrauch pro Stunde auf 70 Normalkerzen erhöht, und dann sind 100 Normalkerzenstunden gar für 2,30 Pfg. zu haben[2]).

Man hat daran gedacht, das Acetylen als Carburierungsmittel für Leuchtgas zu verwenden. Thatsächlich bewirkt ein Zusatz von 11,2 Volumprozent Acetylen eine Aufbesserung der Leuchtkraft einer Schnittbrennerflamme von 16 auf 56 Normalkerzen; aber der Preis des Gemisches stellt sich unter den heutigen Preisverhältnissen auf 23 Pfg. für 100 Normalkerzenstunden.

Interessant sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von Wedding[3]). Danach lieferte Leuchtgas mit Acetylen gemischt im Braybrenner:

---

[1]) Vortrag im Verein z. Beförder. des Gewerbefleisses. Februar 1895.
[2]) S. a. Wedding, Journ. f. Gasbel. 1894, p. 253.
[3]) W. Wedding, Journ. f. Gasbel. 1894, p. 273.

Digitized by Google

Stündlich verbraucht		Hefnerlicht 1 Hfl. = 0,808 deutsche Vereins-paraffinkerze	Gas für 1 Hfl.	Acetylen-gehalt %
Leuchtgas l	Acetylen l			
393,5	0	25,6	15,4	0,00
401,2	0,4 (?)	26,8	15,0	0,1 (?)
391,4	2,7	30,2	13,1	0,53
389,6	4,65	34,2	11,5	1,18
381,4	10,33	44,7	8,76	2,64
360,6	17,9	55,6	6,81	4,73
366,9	21,7	64,0	6,08	5,60
370,6	29,4	72,0	5,56	7,34
360,6	45,8	94,5	4,30	11,29
352,1	62,7	109,6	3,78	15,15
343,3	70,5	123,8	3,34	17,05
327,9	87,9	135,9	3,06	21,15

Danach stellen sich die Kosten zur Erzeugung von 1 Hefnerlicht:

Acetylen-gehalt in Prozenten d. Gemisches	1 l Acetylen =			
	0,517 Pf.	0,316 Pf.	0,050 Pf.	0,027 Pf.
	1 l Leuchtgas = 0,016 Pf.			
0,00	0,246	0,246	0,246	0,246
0,10	0,248	0,245	0,241	0,240
0,53	0,243	0,229	0,211	0,209
1,18	0,256	0,225	0,189	0,186
2,64	0,257	0,209	0,148	0,143
4,73	0,272	0,206	0,120	0,113
5,60	0,268	0,199	0,109	0,101
7,34	0,293	0,211	0,103	0,094
11,29	0,312	0,215	0,086	0,074
15,15	0,347	0,252	0,080	0,067
17,05	0,339	0,225	0,073	0,060
21,15	0,372	0,243	0,071	0,056
Regenerativ-lampe . .	0,326	0,199	0,032	0,017

Viel billiger als mit Acetylen ist die Aufbesserung des Leuchtgases mit Benzol zu erreichen. E. Schilling[1]) gibt dafür folgende Berechnung: Nehmen wir an, es seien 1000 cbm Gas von 16 Kerzen Leuchtkraft herzustellen. Das Rohgas habe 12 Kerzen, das Acetylen (unter gleichen Verhältnissen gemessen) die 15fache Leuchtkraft des aufgebesserten Gases, also 240 Kerzen; es geben alsdann

[1]) Journ. f. Gasbel. 1895, p. 242.

Digitized by Google

1000 — x cbm Leuchtgas à 12 Kerzen:	12000 — 12 x Kerzen
x cbm Acetylen à 240 Kerzen:	240 x
1000 cbm Mischung:	12000 — 12 x
	+ 240 x Kerzen.

Da die Mischung 16 Kerzen geben soll, so muss $\frac{12000 - 228\,x}{1000} = 16$ sein, woraus sich ergibt $x = 17{,}5$ cbm.

Das Gemisch besteht also aus 982,5 cbm Leuchtgas und 17,5 cbm oder 1,8 % Acetylen. Nun geben nach Wyatt 100 kg Carbid praktisch 327 cbm Acetylen, so dass für obige 17,5 cbm 53,5 kg Carbid erforderlich sind, welche (1 kg Carbid = 0,40 M.) 21.40 M. kosten.

Zur Aufbesserung von 1000 cbm Leuchtgas um 4 Kerzen sind an Benzol $4 \times 4 = 16$ kg erforderlich, deren Preis nur 4.80 M. beträgt.

Danach ist nicht daran zu denken, dass das Calciumcarbid gegenüber dem Benzol als Carburierungsmittel für die Gasanstalten zur Zeit in Frage kommen kann.

Endlich sei noch ein Vergleich mit dem Petroleumlichte der Prometheuslampe gezogen. Diese verbraucht bei 29 Normalkerzen stündlich 0,105 l Erdöl; rechnen wir letzteres mit 30 Pfg. pro Liter, so halten sich die Kosten mit der Reginalampe das Gleichgewicht. Die letztere hat aber den Vorzug, nur den dritten Teil der Wärme und den fünften Teil des Kohlendioxyds der Prometheuslampe zu liefern.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Acetylen, welches zweifellos mit fortschreitender Erfahrung sich verbilligen wird, eine vollständige Umwälzung in der Leuchtgasfabrikation hervorrufen wird. Man wird nicht mehr Leuchtgas, sondern Wassergas oder Dowsongas erzeugen, dessen Heiz- und Kraftleistung schon früher hervorgehoben ist, und wird den für Leuchtzwecke zu verwendenden Teil mit Acetylen carburieren. Dann wird man ein Beleuchtungsmittel haben, welches hell ist, relativ wenig Wärme und Verbrennungsprodukte erzeugt und sich so billig herstellen lässt, dass es auch das Petroleum aus dem Felde zu schlagen vermag, so dass die dafür jährlich von Deutschland ausgegebenen 50 Millionen Mark dann im Lande bleiben können. Doch das ist noch Zukunftsmusik.

Zum weiteren Vergleiche der praktischen Brauchbarkeit der verschiedensten Lichtquellen sei schliesslich noch die folgende Tabelle, die auf Grund der neuesten Ermittelungen zusammengestellt ist [1]), mitgeteilt.

[1]) Lüpke, Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 153.

Digitized by Google

Leuchttoff und Lampe	Lichtstärke der Flammen in N.-K.	Konsum des Leuchtstoffes pro Stunde	Für 100 Normalkerzenstunden				Normalkerzenstunden für 1 Mark
			Konsum	Preis Pf.	Kalorieen	cm^3 CO^2	
Stearinkerze	1	0,0092 kg	0,920 kg	130,00	8100	1,484	77
Wachskerze	1	0,0077 „	0,770 „	300,00	7890	1,751	33
Rüböllampe	4	0,0280 „	0,700 „	67,00	6160	?	150
Petroleum in 14linigem Kosmosbrenner . .	12	0,049 l	0,400 l	12,00	2960	0,306	833
Petroleum in Prometheusbrenner mit Metallscheibe	29	0,105 „	0,361 „	10,83	2770	0,722	923
Petroleum in der Millionlampe	80	0,120 „	0,150 „	4,50	1110	0,300	2222
Petroleum in der Schülkeschen Petroleumgaslampe	140	0,207 „	0,148 „	4,44	1095	0,296	2250
Petroleum in der Dürrschen Petroleumdampflampe . . .	3500	3,500 „	0,100 „	3,00	739	0,200	3333
Leuchtgas im Schnittbrenner	16	160 „	1000 „	16,00	5400	0,654	625
Leuchtgas im Argandbrenner	20	180 „	900 „	14,40	4860	0,588	695
Leuchtgas im Auerlichtbrenner	57	112 „	192 „	4,34	1040	0,125	2300
Leuchtgas im grossen Invertbrenner . . .	222	732 „	330 „	5,33	1800	0,218	1890
Oelgas im Pintschschen Brenner	60	150 „	250 „	6,00	?	?	1660
Wassergas im Fahnehjelmbrenner . . .	31	198 „	640 „	4,20	2167	0,360	2380
Wassergas im Auerlichtbrenner	70	210 „	300 „	2,30	1015	0,169	4350
Wassergas carburiert mit Benzol im Schnittbrenner	16,5	198 „	1200 „	6,00	16610	2,498	1666
Acetylen in der Reginalampe	30	21,42 „	71 „	10,33	985	0,150	970
Acetylen + Leuchtgas im Schnittbrenner .	56	46 + 361 l	82 + 698 l	23,00	4900	0,616	435
Acetylen + Luft im Schnittbrenner . .	46	42,5+47,4l	96 + 103 l	13,96	1328	0,200	716
Elektrisches Glühlicht .	16	48 bis 56 Wattstund.	300 bis 350 Wattstund.	21—24,5	?	—	440
Elektrisches Bogenlicht	1200	768 Wattstund.	64 Wattstund.	4,48	?	—	2232

Die Brauchbarkeit des Acetylens als Leuchtgas ist nun wohl zweifellos erwiesen. Es fragt sich nur noch, ob das Gas nicht Eigenschaften besitzt, welche seine Anwendung zu verhindern oder wenigstens zu beschränken im stande wären. Da kann man zunächst daran denken, dass das Acetylen mit Kupfer eine explosive Verbindung bildet; indessen ist das kaum ein Uebelstand, denn eine Verwendung von Kupfer

Digitized by Google

an Apparatenteilen oder Lampen lässt sich ja sehr gut vermeiden und z. B. durch Nickel ersetzen.

Schwerer fällt ins Gewicht, dass das Acetylen giftig ist. Es scheint indessen, als ob die Giftigkeit des Gases gewöhnlich überschätzt wird, denn nach Frank und Weyl[1]) können Mäuse und Kaninchen in einer 4% Acetylen enthaltenden Atmosphäre längere Zeit verweilen, ohne schädliche Wirkungen oder Nachwirkungen erkennen zu lassen. Vor allem aber ist dabei zu beachten, dass sich das Acetylen schon in sehr kleinen Mengen durch seinen auffälligen, widerlichen Geruch verrät.

Bemerkenswert ist, dass das Calciumcarbid häufig Phosphorcalcium enthält, so dass dann dem Acetylen Phosphorwasserstoff beigemischt ist. Willgerodt[2]) erhielt aus 10 g Carbid 2 mg P^2H^4.

Endlich sei auf eine Reaktion verwiesen, an welche auch bei der Verwendung des Acetylens gedacht worden ist. Das Acetylen polymerisiert sich nämlich und geht dabei in aromatische Verbindungen über; obenan steht das Benzol, welches nach der Gleichung

$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

aus Acetylen beim Hindurchleiten durch glühende Röhren neben andern aromatischen Körpern, wie Styrol C^8H^8, Naphthalin $C^{10}H^8$ u. s. w., entsteht.

Eine praktische Bedeutung kommt dieser Reaktion nicht zu; denn selbst wenn dieselbe in der durch obige Gleichung angedeuteten Weise glatt verliefe, wovon freilich gar keine Rede ist, würde das dadurch gewonnene Benzol mit dem aus Steinkohlenteer niemals konkurrieren können, um so weniger, als man die Produktion von Teer mit Leichtigkeit vervielfältigen könnte, da in Europa noch vielfach, in Amerika fast allgemein die flüchtigen Verkokungsprodukte nicht kondensiert, sondern einfach verbrannt werden. —

Von der zweiten Gruppe der Carbide, die durch ihre Härte ausgezeichnet sind und dieser Eigenschaft ihre praktische Anwendung verdanken, ist vor allem das schnell berühmt gewordene

Siliciumcarbid oder Carborundum SiC (s. o.)

hervorzuheben. Die Darstellung des Carborundums ist in Europa und in Amerika schnell zu einer blühenden Industrie geworden, so dass es wohl verlohnt, sich damit eingehender zu beschäftigen.

[1]) Chem. Ind. 1895, p. 227.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, p. 2107.

Digitized by Google

Das Siliciumcarbid wurde bei Versuchen entdeckt, die auf Anregung Edisons[1]) zur Lösung des Problems, Diamanten künstlich herzustellen, unternommen wurden.

E. G. Acheson wollte dies dadurch erreichen, dass er den Kohlenstoff in vermittelst des elektrischen Stromes geschmolzener kieselsaurer Thonerde aufzulösen und die Krystallisation durch Abkühlen zu erzielen suchte. Bei diesem Versuche, der in einem eisernen Becken ausgeführt wurde, wurden aus einem Gemische von Kohle und kieselsaurer Thonerde durch einen starken elektrischen Strom eine Menge glänzender blauer, sehr harter Kryställchen erhalten, welche für ein Gemisch von Kohlenstoff und Thonerde gehalten wurden und deshalb den Namen Carborundum (von carbo und corundum) erhielten. Durch die Analyse ergab sich, dass sie eine Verbindung von Kohlenstoff und Silicium der Zusammensetzung SiC vorstellten. Die weitere Untersuchung zeigte dann die Verwendbarkeit des Carborundums als Schleif- und Poliermittel, welche zur technischen Verwertung der Erfindung, die durch Patent[2]) geschützt wurde, geführt hat. Bei der Bedeutung, welche unterdessen das Carborundum erlangt hat, wird es manchen interessieren, den Inhalt der Patentschrift kennen zu lernen, die deshalb im Wortlaut folgen möge:

Die Erfindung betrifft die Erzeugung eines künstlichen, krystallinischen Kohlenstoffmaterials, hauptsächlich bestehend aus einer Verbindung von Kohlenstoff und Silicium. Diese Verbindung ist als Siliciumcarburet oder Kohlenstoffsilicid mit der chemischen Formel SiC zu bezeichnen. Das Material hat Eigenschaften, welche es namentlich zur Verwendung als Schleifmittel an Stelle von Diamantpulver und Smirgel geeignet erscheinen lassen; es ist äusserst hart, dabei feuerbeständig und nicht schmelzbar.

Das Verfahren zur Herstellung des Carborundums gründet sich auf die von dem Erfinder beobachtete Erscheinung, dass kohlenstoffhaltige Materialien, wenn sie der Erhitzung mittels eines hindurchgeleiteten elektrischen Stromes ausgesetzt werden, zur Erzeugung einer Masse krystallinischen Gefüges Anlass geben, der die angegebenen Eigenschaften zukommen, und welche nach gehöriger Zerkleinerung und Vorbereitung zu allen den Zwecken benutzbar ist, zu welchen Korundsmirgel verwendbar ist.

In der Ausführung der Erfindung verfährt man so, dass man

---

[1]) Oesterr. Zeitchr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, Heft 10.

[2]) D.R.P. Nr. 76629.

Digitized by Google

ein beliebiges Kohlenstoffmaterial, zweckmässig ein solches, welches möglichst reiner Kohlenstoff ist, zur Mischung mit Kiesel oder einem Silikate (Aluminium- oder Calciumsilikat oder dergl.) auswählt, und dass diese Bestandteile nach Mengung in geeignetem Verhältnisse der Wirkung eines elektrischen Stromes von genügender Stärke und während genügender Zeitdauer ausgesetzt werden. Von praktischem Vorteil ist es, wenn irgend ein Material, welches geeignet ist, als Flussmittel zu wirken, wie gewöhnliches Salz oder ähnliche Zuschläge, zugesetzt wird.

Die Versuche haben gezeigt, dass als Kohlenstoff gebendes Material gewöhnlicher Koks, wie er aus bituminöser Kohle erhalten wird, oder Gasretortenkohle geeignet ist und gute Resultate erzielen lässt, wobei

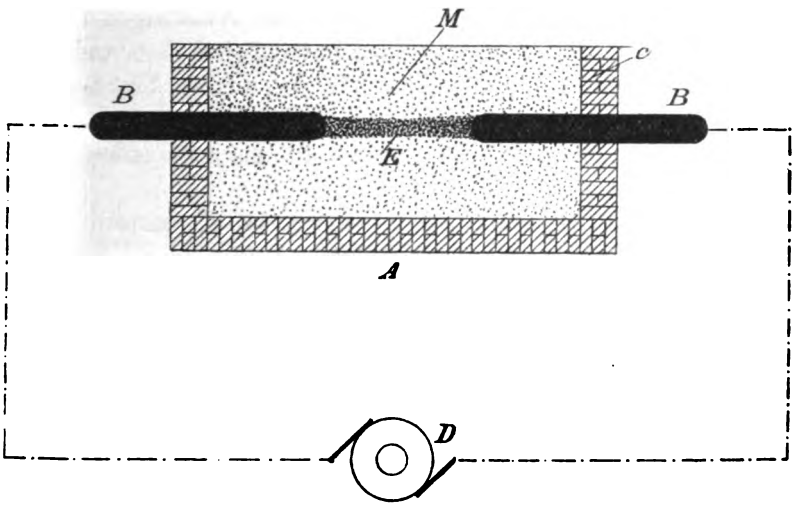


Fig. 5.

zu bemerken ist, dass, je reineres Kohlenstoffmaterial angewendet wird, um so vollkommnere Produkte erzeugt werden. Dieses Kohlenstoffmaterial wird in gehörigem Grade zerkleinert und mit einer zweckmässig erscheinenden Menge Kieselerde, Thonerdesilicat oder dergl., sowie ferner zur Begünstigung des Prozesses mit Zuschlägen, wie Kochsalz, gemischt, worauf die ganze Masse einer Zerkleinerung und Durchmischung zu unterwerfen ist. Alsdann setzt man die Masse einem hohen Hitzegrade aus, indem man sich zweckmässig eines sogenannten elektrischen Ofens bedient. Beliebige Ausführungsformen von solchen Oefen bieten sich, sofern sie fähig sind, entsprechend hohe Temperaturen auszuhalten, zur Benutzung dar; die Mischung wird in den Ofen

Digitized by Google

derart eingebracht, dass der elektrische Strom durch die Masse hindurchgehen kann. Da ein verhältnismässig hoher Widerstand, nachdem die Masse eben in den Ofen eingebracht ist, sich dem Durchgange des elektrischen Stromes bietet, so zeigt es sich in der Regel wünschenswert, diesen Widerstand etwas zu verringern, indem man ein leitendes Material hinzugibt. Zweckmässig kann das auf die Weise geschehen, dass man einen Kern solchen leitenden Materials (als welches Graphit in pulveriger oder fester Form mit Erfolg benutzt werden kann) in der Masse herstellt. Das Kernmaterial besteht zweckmässig deshalb aus Graphit, da dieser weniger als andere leitende Stoffe die Natur des Produktes beeinflusst.

In Fig. 5 ist ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Ofen A im Querschnitt veranschaulicht. Die Wandungen C können aus feuerfesten Ziegeln oder ähnlichem Materiale bestehen und nehmen die gegenüberstehenden Elektroden BB auf. Diese Elektroden BB sind aussen mit den Strom zuführenden Drähten versehen, die mit einer Dynamomaschine D oder andern Elektricitätsquellen in Verbindung stehen.

Das Material M erfüllt den Ofen um die Elektroden und den Kern herum. Wird der erwähnte leitende Kern angewendet, so soll er, wie bei E dargestellt, zwischen den Enden der Elektroden BB angeordnet werden.

Leitet man durch den Apparat einen Strom von genügender Stärke, die vorzugsweise geringer im Anfange und grösser beim Fortgange des Verfahrens ist, so wird die Masse auf hohe Temperatur erhitzt und das Flussmittel schmilzt, wodurch das Material eine innige Vereinigung seiner Bestandteile erfährt, als dessen Ergebnis krystallinische Kohlenstoffprodukte sich bilden. Während des Prozesses finden chemische Verbindungen und Zersetzungen statt, welche zu der Erzeugung von Gasen, Dämpfen und flüchtigen Salzen Veranlassung geben, die man aus dem Ofen entweichen lässt. Als Rückstand erhält man in dem Ofen die Produkte des Prozesses, Graphit, amorphen Kohlenstoff und das mit dem Namen Carborund belegte Material, während ferner ein nicht ganz umgewandelter Teil der Ofenfüllung ebenfalls zurückbleibt, an welchem die verschiedenen Stadien der Umwandlung kenntlich sind, und der bei einer neuen Füllung mit verwendet werden kann.

Das Zusammensetzungsverhältnis der erhaltenen krystallinischen Substanz hängt von nicht näher zu erläuternden Umständen und Vorbedingungen des Verfahrens ab. In der Regel findet sich die krystalli-

Digitized by Google

nische Substanz in einer den Kern umgebenden Zone. Die eigenartige Beschaffenheit des krystallinischen Materials richtet sich teils nach der Stärke des Stromes, teils nach der Zusammensetzung und sonstigen Beschaffenheit des Materials. Der Erfinder wendet passenderweise folgende Gewichtsverhältnisse an:

Reine Kohle	50%
Kieselsäure oder Aluminiumsilicat . .	25 „
Kochsalz	25 „

Ist der Prozess beendet, so nimmt man die Produkte aus dem Ofen heraus und befreit das Kohlenstoffmaterial von Graphit und andern Unreinigkeiten, bricht es in kleine Stücke, um es auszukochen und zu waschen und schliesslich durch Wärme zu trocknen. Hierauf kann es in Krystalle von verschiedenem Feinheitsgrade sortiert werden.

Die krystallinische Substanz, wie sie nach dem angegebenen Verfahrensbeispiel erhalten wird, ist stark glänzend und hat in der Regel eine dunkle Färbung, wobei diese letztere namentlich von der verwendeten Materialart abhängt. Die Krystalle scheinen nicht von regelmässiger Form zu sein, sondern gleichen Diamantstaub, indem als allgemeine Krystallform die oktaëdrische auftritt, obwohl auch andere wohl ausgeprägte Formen beobachtet werden können. Viele von diesen Krystallen sind undurchsichtig, aber einige durchsichtig und farblos, wieder andere sind mannigfaltig gefärbt. Die Krystalle sind äusserst hart und in hohem Grade feuerbeständig, indem sie wenigstens eine Zeit lang dem Sauerstoffgebläse standhalten.

Wenn eine Mischung von Kohle, Kieselerde und Chlornatrium in ungefähr dem angegebenen Verhältnisse angewendet wird, so hat das Produkt folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Si	69,19%
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$ . .	0,38 „
CaO	0,19 „
MgO	0,06 „
C	29,71 „
O	0,47 „

Wenn eine Mischung aus Kohle, Thon (Aluminiumsilicat) und Chlornatrium gemäss den angegebenen Verhältnissen angewendet wird, ergibt die Analyse:

C	30,09%
Si	60,51 „
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$ . .	4,78 „

Digitized by Google

CaO	0,78%
MgO	0,18 „
O	4,27 „

Hiernach ist die Annahme berechtigt, dass das Carborund genannte Material eine bisher nicht bekannte Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff ist, welche im Zustande der Reinheit mit SiC zu bezeichnen ist.

Bezüglich der praktischen Anwendung des neuen Materials soll schliesslich noch bemerkt werden, dass es ausser als Schleifmittel zum Ersatz von Diamantpulver (zum Schneiden und Schleifen von Edelsteinen etc.) auch bei der Herstellung von Kohlekörpern verwendet werden kann, die zur Erzeugung des elektrischen Lichtes dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer krystallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass kohlenstoffhaltiges Material (Koks) in Mischung mit Kieselsäure oder einem Silicate — Aluminium- oder Calciumsilicat — zweckmässig unter Zuschlag eines Flussmittels der Erhitzung mittels eines hindurchgeleiteten elektrischen Stromes unterworfen wird, wobei zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Gemisches zwischen die Elektroden ein Graphitkern gebracht werden kann.

Die ausführliche Patentschrift gibt in der That eine klare Auskunft über alles Wesentliche des Verfahrens. Einige Erfahrungen, die inzwischen gemacht worden sind, mögen indessen hier noch Platz finden.

Die Rohstoffe, welche zur Carborundumdarstellung dienen, sind Sand, Koks und Kochsalz; dieselben werden in möglichst reinem Zustande angewendet. Rohstoffe, welche z. B. folgende Zusammensetzung haben [1]), sind brauchbar.

	Koks	Sand	Kochsalz
C	90,24	—	—
H^2O	0,28	0,01	0,45
SiO^2	5,53	99,55	—
P^2O^5	0,05	—	—
SO^3	—	—	0,54
Cl	0,01	—	—
Fe^2O^3	2,22	0,29	—
Al^2O^3	1,69		—
CaO	0,18	0,07	0,47
MgO	0,06	0,02	—
$K^2O + Na^2O$	0,02	—	—
NaCl	—	—	98,54

[1]) O. Mühlhäuser, Zeitschr. ang. Chem. 1893, p. 485.

Digitized by Google

Als bestes Mischungsverhältnis haben sich für die Darstellung 20 Teile Kohle, 25 Teile Sand und 10 Teile Salz erwiesen; im Beginn der Operation muss ein grosser Kohlenstoffüberschuss vorhanden sein, um den Luftsauerstoff zu binden.

Die Produktionsöfen haben[1]) eine lichte Weite von 457 mm bei einer Tiefe von 305 mm und einer Länge von 1829 mm, sie besitzen vier Kohleelektroden von 51 mm Dicke und 305 mm Länge, welche in der Längsrichtung verschiebbar sind. Der Kohlenkern besteht aus grobkörnigen Kohlen, die in einer Schicht von 254 mm Breite, 25,4 mm Dicke und 1675 mm Länge zwischen den Elektroden eingelegt sind. Die Oefen werden mit Kohle und Oel vorgeheizt und nach jedem Gebrauche wieder abgebrochen, da es sich gezeigt hat, dass die Ausbeute mit der öfteren Anwendung herabgeht. Bis jetzt (1894) werden von vier Oefen 100 Pfund Carborundum in 24 Stunden geliefert; 4 Pfund des Gemisches liefern etwa 1 Pfund Carbid.

Nach teilweisem Erkalten der Reaktionsmasse trennt man den die Hauptmasse bildenden grünglänzenden, aus unendlich vielen Krystallen bestehenden, dicht gefügten Carborundumcylinder von Graphit, amorphem Kohlenstoffsilicium und unangegriffenem Ausgangsmaterial mechanisch, zerstösst die Krystallbrocken und wäscht mit Säure und schliesslich mit Wasser. Das gereinigte Material wird dann zum feinen Mehle zerstampft und in einem aus mehreren Gefässen bestehenden Schlämmapparate in ebensoviele Pulversorten durch einen Wasserstrom getrennt. Nach dem Ablassen des Wassers trocknet man die Pulver und bringt sie zum Teil in dieser Form in den Handel; ein andrer Teil dient zur Herstellung von Schleifrädern, Schleifsteinen u. s. w. von jeglicher Grösse, Feinheit und Form.

Zwecks Darstellung von Rädchen, Schleifsteinen etc., welche ein hartes Bindemittel benötigen, wird Carborundum von entsprechender Feinheit dem Bindemittel durch Handarbeit einverleibt, worauf man die Masse in eine Form bringt und mittels hydraulischen Drucks, der von 1 bis 100 t wechselt, presst. Die geformten Stücke werden auf einer Thonunterlage zunächst an der Luft getrocknet, darauf in porösen Thongefässen in Flammöfen mit steigender Flamme gebrannt. Der Brand dauert 30 Stunden; man geht bis zum beginnenden Schmelzen des Bindemittels, worauf man für einige Stunden die Temperatur hält. Dann lässt man erkalten. Die ganze Operation dauert 60 bis 80 Stunden; nach dieser Zeit kann man den Ofen öffnen und die Gegenstände herausnehmen.

[1]) Volkmann, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, Heft 10.

Digitized by Google

Die Rädchen u. s. w. besitzen eine rein grüne Farbe, sind ausserordentlich hart und leisten, mit Corundrädchen verglichen, in der Zeiteinheit die drei- bis vierfache Arbeit.

Die Feststellung der Zusammensetzung des Carborundums gehört zu den schwierigeren Aufgaben, die dem Chemiker entgegentreten können; die Schwierigkeit liegt weniger in der schliesslichen Ermittelung der Bestandteile, als vielmehr in der Art der Vorbereitung der Analyse. Die ausserordentliche Härte des Materials erschwert naturgemäss die Zertrümmerung, die Darstellung eines Pulvers von solcher Feinheit, dass es einerseits von schmelzenden Alkalien, andererseits von passenden Oxydationsmitteln vollkommen zersetzt, bezw. verbrannt wird. Dieser Feinheitsgrad lässt sich nur durch eine kombinierte Anwendung der Achatschale und des Schlämmapparates erreichen, und der kombinierte Schlämmprozess muss solange fortgesetzt werden, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist — eine mühevolle und selbst bei kleinen Mengen mehrere Tage in Anspruch nehmende Arbeit. Es sei daher die Methode, die Otto Mühlhäuser[1]) für die Analyse des Siliciumcarbides ausgearbeitet hat, kurz beschrieben. Danach werden die Krystalle zweckmässig zuerst im Stahlmörser zerstossen und das grobe Pulver in der Achatschale zerrieben; darauf wird das Mehl in einer 2½ l fassenden Stöpselflasche mit ca. 2 l Wasser mehrere Minuten durchgeschüttelt, worauf man eine „gegebene" Zeit absitzen lässt und nun die in Suspension gebliebenen Anteile durch Dekantieren vom Bodensatze trennt. Der in der Stöpselflasche verbliebene Satz wird getrocknet, pulverisiert und von neuem geschlämmt. Der ganze Prozess wird so oft vorgenommen, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist. Die „gegebene" Zeit des Absitzens in der Stöpselflasche richtet sich danach, welche Bestimmung ausgeführt werden soll. Für Siliciumbestimmungen genügt 1 Minute langes Absitzenlassen; man bereitet in diesem Falle „1 Minuten-Pulver", d. h. ein Pulver, welches sich 1 Minute lang in Suspension erhält. Für Kohlenstoffbestimmungen gebraucht man ein „5 Minuten-Pulver", also ein solches, welches sich 5 Minuten lang im Wasser schwimmend erhält. Dasselbe verbrennt, mit Bleichromat gemischt, glatt und verhältnismässig schnell.

Das Aufschliessen der Substanz geschieht am besten mit einer Soda-Pottaschemischung, welche der Formel $NaKCO^3$ entspricht.

Wird reines Siliciumcarbid mit Kalium-Natriumcarbonat ge-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, p. 641.

Digitized by Google

mischt und das Gemenge im Platintiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, so beginnt etwa bei der Temperatur schwacher Schmelzhitze die Reaktion. Die Masse färbt sich infolge der Abscheidung von Kohlenstoff tief schwarz; hat die Luft Zutritt zu dem Tiegelinhalte, so entzündet sich der Kohlenstoff unter Detonation. Nach einiger Zeit wird die schwarze Schmelze selbst im bedeckten Tiegel weiss.

Für die Analyse vermischt man 0,4 g Substanz mit der etwa vierfachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat im Platintiegel und erhitzt die Mischung sehr allmählich zum vollen Schmelzen. Erhitzt man sie rasch, so steigt die Masse über. Es ist am besten, in folgender Weise zu arbeiten: Man erhitzt anfänglich mit sehr schwacher, etwa $^3/_4$ cm hoher Flamme, welche ca. 8 cm vom Tiegelboden entfernt ist; nach 1 Stunde, wenn die Masse absolut trocken geworden ist, vergrössert man die Flamme etwas und bringt die Masse zum Backen; nach weiteren 2 Stunden reguliert man die Flamme so, dass im unteren Teile der Mischung mässiges Schmelzen, im oberen dagegen ein Sintern eintritt. Schliesslich bringt man die ganze Masse zum schwachen, dann zum starken Schmelzen. Die ganze Operation dauert etwa 6 Stunden. Das Carbid ist dann in Silicat übergegangen, aus dem in gewöhnlicher Weise die Kieselsäure abgeschieden wird.

Im salzsauren Filtrate bestimmt man dann Thonerde, Eisen etc.

Es wurde eingangs erwähnt, dass das Siliciumcarbid aus Versuchen hervorgegangen ist, durch Krystallisation von Kohle aus geschmolzener kieselsaurer Thonerde Diamant darzustellen. Derartige Versuche sind verschiedentlich gemacht worden; der Erfolg führte indessen nie zu dem gewünschten Resultate. Erst in neuester Zeit hat Moissan sich dieses Problems ebenfalls bemächtigt und zwar mit entschiedenem Erfolge. Obwohl nun diese Arbeiten mit den Carbiden nichts zu thun zu haben scheinen, so soll auf dieselben doch mit einigen Worten eingegangen werden, weil ein gewisser Zusammenhang zwischen Moissans künstlichen Diamanten und den Carbiden dennoch besteht.

Moissan unternahm die Lösung des Problems, indem er reine Kohle aus Metallen unter hohem Drucke krystallisieren liess. Es erwiesen sich dafür alle diejenigen Metalle geeignet, welche sich beim Erstarren ausdehnen, wie Eisen und Silber. Moissan schmolz z. B. 200 g weiches Eisen im elektrischen Ofen, führte in die Schmelze rasch einen kleinen, mit gepresster Zuckerkohle gefüllten Eisencylinder ein, nahm den Schmelztiegel aus dem Ofen und tauchte ihn in kaltes Wasser. Es bildete sich so eine feste Kruste um den inneren, noch

Digitized by Google

flüssigen Eisenkern; nun wurde an der Luft völlig abkühlen gelassen. Da sich das Eisen beim Uebergang in den festen Zustand ausdehnt, so übt der innere, fest eingeschlossene Kern beim Erkalten einen gewaltigen Druck aus. Wenn nach vollständigem Abkühlen das Eisen durch Salzsäure weggelöst wurde, hinterblieben neben Graphit kleine Splitterchen teils schwärzlicher, teils durchsichtiger Krystalle, welche Rubin ritzten; dieselben wurden von den Beimengungen durch Behandeln mit Königswasser, Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt.

Um etwas grössere Krystalle zu erhalten, kühlte Moissan grössere Eisenmassen oberflächlich ab, jedoch ohne den erhofften Erfolg zu erzielen [1]). Derselbe trat aber ein, als er sich des Bleies statt des Wassers als Abkühlungsmittel bediente. Anfangs schienen diese Versuche allerdings misslingen zu wollen, indem die eingetauchten Eisenmassen in kleinen Kugeln bis zu 20 mm Durchmesser an die Oberfläche des Bleibades stiegen, wobei diejenigen, welche in noch ganz flüssigem Zustande an die Oberfläche gelangten, verbrannten und das umgebende Blei entzündeten. Nur diejenigen Eisenkugeln, welche sich schon im Bleibade mit einer festen Kruste umgeben hatten, blieben unversehrt und hinterliessen nach der in der oben geschilderten Weise vorgenommenen Behandlung kleine Krystalle von grosser Klarheit und deutlicher krystallinischer Struktur. Der grösste derselben hatte einen Durchmesser von 0,5 mm; er bekam nach zweimonatlichem Aufbewahren an zwei Stellen Risse und zersplitterte schliesslich in drei Stücke. Borchers hält die Bemühungen des französischen Chemikers, nach seiner Methode grössere Krystalle dieser Diamanten herzustellen, für aussichtslos, weil die Kohlenstoffausscheidung aus Eisen stets während des Erstarrens stattfindet, so dass grössere Krystallkonglomerate sich nicht bilden können; der krystallisierte Kohlenstoff findet sich im erstarrten Eisen stets ziemlich gleichmässig verteilt, und da das Verhältnis zwischen Eisen und Kohlenstoff von dem Lösungsvermögen des ersteren bedingt ist, so wird sich an jeder Erstarrungsstelle auch nur ein bestimmtes Kohlenstoffmaximum abscheiden können, welches von Moissan höchst wahrscheinlich bereits erreicht ist.

Die so gewonnenen Krystalle besassen die Eigenschaft, Rubin zu ritzen, zeigten ein spezifisches Gewicht von 3,0 bis 3,5 und begannen bei 900° in Sauerstoff zu Kohlendioxyd zu verbrennen. In diesen und andern Eigenschaften zeigten sie sich in Uebereinstimmung mit Diamant.

---

[1]) Compt. rend. **118**, p. 320.

Digitized by Google

Es ist hier von Wichtigkeit, Moissan bei diesem Befunde und namentlich auch bei dem analytischen Ergebnisse selbst zu folgen. Er sagt darüber [1]):

„Nous rappellerons que, dans nos premières recherches sur ce sujet, il nous a été possible de faire une combustion de 6 mg de diamant noir qui nous a fourni 23 mg d'acide carbonique.

„A la suite des differents essais que nous venons de mentionner et après les traitements multiples dont il a été parlé au commencement de ce travail, nous avons pu réunir 15,5 mg de petits fragments plus denses que l'jodure de méthylène. Un dixième environ était formé de diamants noirs, le reste composé de grains transparents renfermait un assez grand nombre de diamants à crapauds.

„La combustion en a été faite à 1000°, dans un tube de porcelaine vernissée à l'intérieur et à l'extérieur, fermé par des ajutages en verre. On a recueilli et pesé 0,0496 d'acide carbonique. Dans la nacelle, on a retrouvé après la combustion 0,0025 d'une substance incombustible formée de grains transparents dont la présence était du sans doute à l'emploi dans quelques-unes de nos expériences d'une fonte riche en silicium. Ce résidu disparait presque totalement après plusieurs traitements successifs de quatre heures chacun à l'acide sulfurique bouillant, puis a l'acide fluorhydrique titrant de 70—80 d'anhydride. Il ne restait finalement que deux ou trois parcelles de siliciure de carbone nettement reconnaissable à son aspect et à sa forme cristalline.

„Le poids de la matière combustible dans l'oxygène a donc été de 0,013 et le poids de l'acide carbonique recueilli de 0,0496 g. En prenant 12 pour poids atomique du carbure et 16 pour celui de l'oxygène, on devrait théoriquement recueillir 0,0477 d'acide carbonique.

„En resumé, dans les conditions differentes où nous nous sommes placé, nous avons pu obtenir une variété de carbone noir ou transparents dont certains échantillons présentaient une apparence cristalline très nette, qui avait une densité comprise entre 3 et 3,5, qui rayait le rubis, qui résistait à 12 attaques du mélange de chlorate de potassium sec et d'acide azotique fumant, enfin qui brûlait dans l'oxygène à une temperature voisine de 900° en donnant environ quatre fois son poids d'acide carbonique. Ce sont là des propriétés que possède seul le diamant naturel."

Diamant ist reiner Kohlenstoff; doch hinterlassen die

[1]) Compt. rend. 118, p. 325.

Digitized by Google

meisten Diamanten nach dem Verbrennen eine geringe Menge — 0,05 bis 0,2 % — kieselsäurehaltige Asche.

15,5 mg von Moissans künstlichen Diamanten ergaben nun bei der Verbrennung in Sauerstoff 49,6 mg Kohlendioxyd und 2,5 mg Asche, die beim Behandeln mit Schwefelsäure und Flusssäure sich zum grössten Teil verflüchtigte, also aus Kieselsäure bestand. Der Aschengehalt beträgt demnach über 16 %. Da ist die Frage wohl am Platze, ob dieser hohe Siliciumgehalt noch als Verunreinigung oder nicht vielmehr als ein integrierender Bestandteil in Moissans Diamanten anzusehen ist, so dass, wie Borchers meint, dieselben als ein sehr kohlenstoffreiches Siliciumcarbid anzusprechen sind. Eignet man sich diese Ansicht an, so ist die Lösung des Problems, Diamant künstlich herzustellen, aufs neue vertagt.

Digitized by Google

Chemiker ermöglichen, in allen wichtigen Fortschritten der Chemie auf dem Laufenden zu bleiben; dieses Ziel hofft sie dadurch zu erreichen, dass sie in zusammenfassenden Arbeiten wichtige und interessante Fragen, Körpergruppen, die unserer Erkenntnis näher gerückt sind, neue Verfahren und Arbeitsmethoden u. dergl. behandeln wird; sie wird sowohl die reine wie die angewandte und die Elektrochemie in ihren Bereich ziehen. Eine grosse Anzahl hervorragender Fachgenossen hat das neue und eigenartige Unternehmen freudig willkommen geheissen und ihr Interesse dadurch zu erkennen gegeben, dass sie sich in dankenswertester Weise selbst in den Dienst desselben gestellt hat.

Wie die „Sammlung" ihre Aufgabe auffasst, darüber mögen die Themata der Abhandlungen, welche im Laufe der nächsten Zeit zur Besprechung gelangen werden, Auskunft geben:

Prof. Dr. Felix B. Ahrens, Die Metallcarbide und ihre Verwendung.
Hütteninspektor Dr. V. Steger, Die Metallkondensation in Zinkhütten.
Dr. Felix Oettel, Die Elektrochemie in der chemischen Industrie.
Dr. M. Mugdan, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente.
Prof. Dr. A. Pinner, Stickstoffreiche organische Verbindungen.
Dr. M. Scholtz, Die Terpene.
Dr. H. Bunzel, Künstliche Fiebermittel.
Dr. Marckwald, Der gegenwärtige Stand der Benzoltheorie.
Prof. Dr. Hantzsch, Die Stereochemie des Stickstoffs.
Dr. Benedict, Die Abwässer der Fabriken.
Prof. Dr. W. Wislicenus, Tautomerie.
Prof. Dr. Gattermann, Die Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie.

u. s. w.

Wissenschaft und Technik, Theorie und Praxis haben sich in berufensten Vertretern zusammengethan, um die „Sammlung" das Ziel, welches ihr vorschwebt, auch erreichen zu lassen; dabei hofft dieselbe auch gleichzeitig die Bande, welche chemische Wissenschaft und chemische Industrie zu beiderseitigem Vorteile in Deutschland längst verknüpfen, noch inniger zu gestalten, zum Nutzen beider.

So sei die „Sammlung" der Oeffentlichkeit übergeben. Möge sie den Nutzen stiften, der bei ihrer Gründung ins Auge gefasst ist!

Breslau, Ende Januar 1896.

Der Herausgeber.

Digitized by Google

Druck der
Union Deutsche Verlagsgesellschaft
in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs, Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *2. Heft.

VERDICHTUNG

DER

Metalldämpfe in Zinkhütten.

VON

Dr. VICTOR STEGER,
Lazyhütte-Beuthen, Oberschlesien.

MIT 15 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Handbuch der Elektrochemie

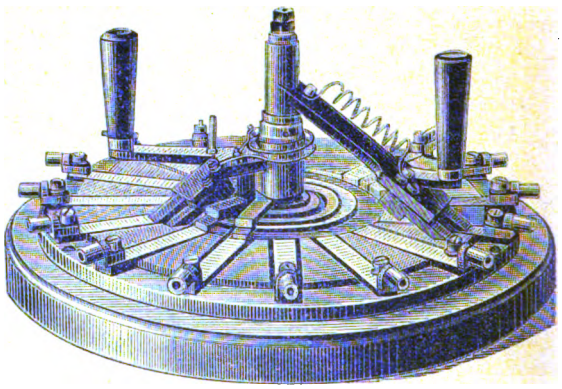
von

Dr. FELIX B. AHRENS,
a. o. Professor an der Universität Breslau.

Mit 281 in den Text gedruckten Abbildungen.

gr. 8. 1896. geh. Preis M. 13.—

Das vorliegende Werk stellt sich die Aufgabe, ein Lehr- und Nachschlagebuch zu sein für alle, die sich mit Elektrochemie beschäftigen wollen. Es gibt daher in einem ersten Teile zunächst Auskunft über die Quellen, welche dem Chemiker, sei es im Laboratorium, sei es im Grossbetriebe, zur Erzeugung von elektrischer Kraft zu Gebote stehen, indem es die wichtigsten Primärelemente, die Thermoketten, die Dynamomaschinen, die Accumulatoren in den Kreis der Betrachtung zieht. Stets ist dabei das Prinzip beobachtet worden, die allmähliche Vervollkommnung der Apparate von ihren Anfängen bis auf den heutigen Tag in Uebereinstimmung mit der fortschreitenden wissenschaftlichen Erkenntnis darzustellen, um so das Interesse des Lesers dauernd zu fesseln.



An die elektrischen Kraftquellen reihen sich die elektrischen Masseinheiten und die Methoden ihrer Messung; die wichtigsten Gesetze und ihre Anwendungen sowie die zum Verständnisse elektrochemischer Vorgänge notwendigsten Theorieen. Ein Kapitel über Schaltungen schliesst den ersten Teil.

Es konnte dem Verfasser nicht daran liegen, die einzelnen hier angedeuteten Teile in erschöpfender Vollständigkeit auszubauen. Dafür sind die zahlreichen vortrefflichen Handbücher über Elektrotechnik, die neuen Werke über Elektrochemie von Ostwald, Jahn, Leblanc etc., die „Sekundärelemente" von Schoop u. s. f., da; der Wunsch des Verfassers war es vielmehr nur, dem Chemiker das wissenschaftliche Rüstzeug zu geben, dessen er für elektrochemische Arbeiten unbedingt bedarf.

Der zweite Teil des Handbuches behandelt die angewandte Elektrochemie. Derselbe bietet zunächst einen kurzen, aber in allem Bedeutsameren doch vollständigen geschichtlichen Ueberblick; da zur Bearbeitung desselben die gesamten Originalarbeiten durchgesehen sind, welche seit der Anwendung des elektrischen Stromes auf chemische Reaktionen veröffentlicht sind, so findet sich in denselben auch manches, was in Vergessenheit geraten ist, bei dem jetzigen Aufblühen der Elektrochemie aber doch vielleicht zu erneuten Versuchen anregen dürfte.

Der zweite Abschnitt behandelt die elektrolytische Analyse; in demselben sind von den zahlreichen bekannten Methoden zur Fällung und Trennung von Elementen nur solche wiedergegeben, die in exakter Weise ihre Angaben über Stromdichte, Spannung etc. in Ampère und Volt etc. machen; alle andern aber, die mit der Anzahl von Elementen, von Kubikcentimetern Knallgas u. dgl. arbeiten, sind übergangen worden.

Es folgt der Analyse die elektrolytische, anorganische Chemie, in der alle Elemente — nach dem periodischen Systeme geordnet — und ihre Verbindungen, welche mit Hilfe des elektrischen Stromes hergestellt werden können, besprochen sind; es sind ausschliesslich die elektrolytischen Darstellungsmethoden aufgeführt. Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen wurden als im allgemeinen bekannt vorausgesetzt, und dieselben nur da, wo die auf elektrolytischem Wege gewonnenen gegen die früher auf andre Weise dargestellten erhebliche Abweichungen zeigten, wiedergegeben. Während bei der Mehrzahl der anorganischen Körper die Zahl der bekannten Abscheidungs- bezw. Bildungsweisen beschränkt ist, ist dieselbe bei einigen, die für die industrielle Gewinnung z. Z. am meisten in Frage kommen, ausserordentlich gross, und die Lösung der betreffenden Probleme ist nicht immer eine glückliche. So konnte davon nur eine beschränkte Anzahl ausgewählt werden; die älteren Methoden, die heute meistens keine Bedeutung mehr haben, sind nicht berücksichtigt worden.

Die organische Elektrochemie ist in gewöhnlicher Weise in Fett- und aromatische Körper und nach dem Kohlenstoffgehalte in Gruppen systematisch geordnet; die organischen Farbstoffe, die, soweit bekannt geworden, mit Hilfe der Elektrizität hergestellt werden können, erwiesen sich für eine Einordnung in das System z. Z. noch nicht geeignet.

Als Anhang sind schliesslich noch einige Verwendungen des elektrischen Stromes in einigen Industrieen, wie bei der Rübenzuckerfabrikation, den Gärungsgewerben, in der Gerberei, besprochen worden.

So hofft das Werk, welches mit vielen Abbildungen im Texte und sorgfältigen Litteraturangaben versehen ist, als geeigneter Führer durch das Gebiet der Elektrochemie sich zu erweisen.

Digitized by Google

Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten.

Von

Dr. Victor Steger,

Lazyhütte-Beuthen, Oberschlesien.

Mit 15 Abbildungen.

Zink kann auf hüttenmännischem Wege nur durch Destillation seiner oxydischen Erze mit Kohle als Reduktionsmittel gewonnen werden. Versuche, das Zink aus dem wichtigsten Zinkerze, der Zinkblende, die eine Verbindung von Zink mit Schwefel ist, direkt durch Zumischung von Kalk und Kohle zu reduzieren, wobei der Kalk den Schwefel aufnehmen sollte, sind gescheitert. Es wurde nach diesem seiner Zeit sogar patentierten Verfahren nur ein Teil des aufgegebenen Zinks erhalten.

Neben der Zinkblende kommt als viel verarbeitetes Zinkerz der Galmei in Betracht, welcher entweder Zinkspat — kohlensaures Zinkoxyd — oder Kieselzinkerz — wasserhaltiges Zinksilicat — sein kann. Der Höchstgehalt an Zink beträgt bei der Zinkblende 67, beim Zinkspat 52, beim Zinksilicat 53,7 %.

Aller Galmei wird vor dem Aufgeben durch Erhitzen in besonderen Calcinieröfen oder durch die Abhitze der Zinköfen von Wasser und einem Teile der Kohlensäure befreit. Zu starkes Glühen muss vermieden werden, weil es Zinkverluste mit sich bringt. Daher begnügt man sich mit nur teilweiser Austreibung der Kohlensäure.

In Oberschlesien werden noch sehr arme Galmeisorten bis herunter zu 9 und 8 % Zink der Beschickung zugesetzt. Die rheinisch-westfälischen Hütten verarbeiten nur reiche Erze, fast nur solche von mindestens 40 % Zink. Ausnahmsweise werden allerdings auch, wo

Digitized by Google

lokale Verhältnisse es bedingen, noch Galmeisorten mit einem Gehalte von nur 30 und 20 % Zink mitverhüttet.

Der Galmei enthält neben Zinkoxyd hauptsächlich noch Eisenoxyd, Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Schwefel. Er ist infolge seines Eisengehaltes meist rot gefärbt. Nach Jensch hatte steirischer Galmei (geröstet):

Zinkoxyd	56,40 %
Bleioxyd	1,47 „
Eisenoxyd	25,53 „
Manganoxydul	0,80 „
Thonerde	0,24 „
Kieselsäure	3,70 „
Kalk	10,62 „
Schwefelsäure	0,41 „
Schwefel	1,03 „
	100,20 %

A. Lindner fand im roten Galmei der Neuen Helenengrube zu Scharley (Oberschlesien):

	I.	II.	III.
Zinkoxyd	40,46 %	39,05 %	15,94 %
Eisenoxyd	12,08 „	12,41 „	15,79 „
Kalk	5,23 „	9,17 „	20,73 „
Magnesia	3,91 „	4,33 „	9,79 „
Kieselsäure	4,04 „	5,74 „	1,82 „
Kohlensäure	25,70 „	24,66 „	33,08 „
Wasser	8,29 „	4,35 „	2,72 „
	99,71 %	99,71 %	99,87 %

Galmei der Neuhofgrube I bis VI und solcher von Rokokogrube bei Dombrowa (Beuthen, Oberschlesien) VII waren folgendermassen zusammengesetzt:

	I. Klaubgalmei %	II. Setzgalmei %	III. Grabengalmei %	IV. Lagergalmei %	V. Lagergalmei %	VI. Lagergalmei %	VII. Lagergalmei %
Zink	14,92	18,20	9,94	9,60	11,33	11,22	11,96
Davon an Kieselsäure gebunden	4,64	5,12	3,88	3,50	2,92	4,12	3,15
Blei	0,84	1,20	1,54	0,96	1,76	1,10	2,30
Eisen	18,50	12,11	9,88	19,12	29,50	24,16	13,20

Neben dem roten Galmei treten in Oberschlesien Lager von lettigem, weissem Galmei auf, die oft grössere Prozente an Kieselzinkerz enthalten. Jensch hat zwei solcher Galmeisorten von der Karl-Gustavgrube bei Dombrowa (Beuthen, Oberschlesien) in der Zeitschrift

Digitized by Google

des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, Januarheft 1894, beschrieben. Ihre Zusammensetzung war:

	Galmei von Halde I	Halde II
Phosphorsäure	Spur	Spur
Kieselsäure	9,87 %	12,53 %
Thonerde	14,90 „	16,17 „
Eisenoxyd	6,77 „	5,80 „
Zinkoxyd	11,13 „	14,96 „
	(= 8,93 % Zink)	(= 11,88 % Zink)
Manganoxydul	— %	0,04 %
Bleioxyd	1,06 „	0,72 „
Kalk	18,24 „	17,30 „
Magnesia	4,71 „	4,47 „
Kohlensäure	30,09 „	25,63 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,58 „	0,44 „
Alkalien	2,38 „	1,63 „
	99,77 %	99,69 %

Andere oberschlesische Sorten weissen Galmeis enthielten:

	Hugogrube Lagergalmei I.	II.	III.	Redlichkeitgrube Lagergalmei
Zink	15,30 %	13,16 %	17,52 %	12,34 %
Davon an Kieselsäure gebunden	2,40 „	4,24 „	7,10 „	4,00 „
Blei	0,36 „	0,92 „	0,50 „	0,72 „
Eisen	5,84 „	8,65 „	3,15 „	9,86 „

Die Blende — Schwefelzink — wird in eigenen Röstanstalten vom Schwefel durch Erhitzen und Ueberleiten von atmosphärischer Luft befreit. Ein Verfahren, dolomitische Zinkblenden durch Glühen unter Luftabschluss in Zinkoxyd und Kalk- und Magnesiumsulfid umzusetzen und die neugebildeten voluminösen Sulfide durch Wasser fortzuschwemmen, missglückte. Es war zu teuer und wirkte nur unvollständig.

Beim Rösten setzt sich der Schwefel der Blende zu schwefliger Säure um, die zum grössten Teile zur Fabrikation von Schwefelsäure und flüssiger schwefliger Säure benützt wird. Anlagen letzterer Art (nach dem Patente Hänisch-Schröder) finden sich in Neumühl-Hamborn und in Lipine (Oberschlesien). Röstanstalten ohne Verwertung der schwefligen Säure berieseln die entweichenden Gase mit Kalkmilch, um die enthaltene Schwefligsäure zu binden und unschädlich zu machen, freilich mit zweifelhaftem Erfolge.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung oberschlesischer Blenden ergibt sich aus folgenden Analysen von Feinkorn- (I), Stück- (II), Erd- (III) und Schliech- (IV) Blende der Neuhofgrube:

	I.	II.	III.	IV.
Eisen	15,15 %	17,64 %	9,62 %	9,54 %
Zink	33,25 „	32,20 „	34,35 „	32,50 „
Blei	1,86 „	1,94 „	2,18 „	2,18 „
Schwefel	33,29 „	34,50 „	27,78 „	26,44 „
Thonerde	0,64 „	0,25 „	3,15 „	2,84 „
Kohlensaurer Kalk .	9,45 „	8,45 „	12,65 „	16,25 „
Kohlensaure Magnesia	6,25 „	5,75 „	9,40 „	10,20 „
	99,89 %	100,73 %	99,13 %	99,95 %

Nach der Röstung hatten sie noch 0,03—0,8 % Sulfidschwefel, gebunden hauptsächlich an Zink, und 8—9 % Sulfatschwefel, gebunden hauptsächlich an Kalk und Magnesia.

Blenden von Aufschlussgrube enthielten:

	Grobkorn-	Feinkorn-	Schleiche-Blende	Erd-	Schlamm-
Zink . . .	30,54 %	25,20 %	29,80 %	37,08 %	28,50 %
Blei . . .	1,50 „	1,86 „	1,92 „	1,88 „	1,84 „
Eisen . . .	25,42 „	24,16 „	21,50 „	4,64 „	13,95 „
Schwefel . .	40,12 „	39,16 „	37,54 „	24,62 „	28,42 „

Nach E. Jensch (Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, Januarheft 1894) enthielten schwedische Blenden I, II, III, Blende aus dem Erzgebirge IV und steirische Blenden V und VI roh:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Zink . . .	31,66 %	35,92 %	32,45 %	44,60 %	44,95 %	42,80 %
Eisen . .	10,53 „	8,64 „	10,75 „	4,29 „	0,72 „	0,97 „
Blei . . .	6,88 „	11,10 „	5,38 „	2,50 „	1,12 „	0,85 „
Mangan .	— „	1,30 „	0,10 „	— „	— „	— „

und nach dem Rösten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Zink . . .	35,22 %	40,72 %	34,90 %	51,70 %	50,10 %	49,66 %
Eisen . .	11,78 „	9,17 „	11,62 „	5,12 „	0,84 „	1,16 „
Blei . . .	7,24 „	12,04 „	5,68 „	2,86 „	1,20 „	0,97 „
Mangan .	— „	1,46 „	?	— „	— „	— „

In den Flugstaubkammern der Röstöfen von Silesiahütte (Lipine, Oberschlesien) I und von Godellahütte II setzte sich nach Kosmann (s. Heinzerling, Die Gefahren und Krankheiten der chemischen Industrie 1886) Flugstaub von folgender Zusammensetzung ab:

Digitized by Google

	I.		II.	
Zinkoxyd, basisch	8,40 %	26,20 %	8,20 %	20,20 %
„ löslich	17,80 „		12,00 „	
Eisenoxydul, löslich	2,16 „		2,52 „	
Eisenoxyd, löslich	2,40 „		4,20 „	
Bleioxyd	3,38 „		4,26 „	
Schwefelsäure (SO_3), unlöslich, an Zink- und Bleioxyd gebunden	6,46 „	26,89 „	8,04 „	26,88 „
Schwefelsäure (SO_3), löslich	20,43 „		18,84 „	
Wasser	6,59 „		9,00 „	
Rückstand (meist Eisenoxyd)	31,80 „		32,42 „	
	99,42 %		99,58 %	

Der Beschickung werden ferner zinkische Abfälle vom Zinkraffinieren, von der Zinkweissfabrikation, Flugstaub von Hohöfen u. s. w. zugesetzt. Zinkasche von den Raffinieröfen der Paulshütte (Schoppinitz, Oberschlesien) enthielt:

Zink	73,29 %
Eisen	1,01 „
Blei	4,91 „
Kadmium	— „

In Oberschlesien fallen bei der Roheisenerzeugung eine Menge zinkischer Nebenprodukte ab, weil die zur Verhüttung gelangenden oberschlesischen Eisenerze stark zinkisch sind, wie folgende Analysen zeigen:

	Eisenerz von				
	Redlichkeitgrube		Unschuldgrube		Georgenberg
	Redenschacht	Silvaschacht	Schacht 18	Schacht 29	
Eisenoxyd	61,60 %	62,90 %	58,80 %	72,65 %	63,20 %
Manganoxydul	2,05 „	2,50 „	2,60 „	1,20 „	6,60 „
Schwefelblei	1,96 „	2,07 „	1,92 „	0,81 „	— „
Zinkoxyd	3,27 „	3,17 „	3,93 „	2,70 „	1,785 „
Kalk	0,43 „	0,40 „	0,45 „	0,25 „	0,244 „
Magnesia	0,15 „	0,06 „	0,09 „	0,20 „	0,973 „
Phosphorsäure	0,28 „	0,22 „	0,33 „	0,41 „	0,231 „
Rückstand (Thon u. Sand)	16,10 „	16,60 „	22,00 „	10,15 „	15,15 „
Chemisch gebundenes Wasser u. Kohlensäure	13,15 „	11,95 „	9,80 „	11,20 „	10,50 „
	99,49 %	99,37 %	99,22 %	99,57 %	98,683 %

Das Zinkoxyd setzt sich nun an den Mauerwandungen und in den Gasleitungen ab, wird gewonnen und den Zinkhütten zugeführt. E. Jensch beschreibt solche zinkische Nebenprodukte der Hohöfen in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, S. 14 und in der

Digitized by Google

Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, Februarheft 1889. Es enthielt:

	Hohofenflugstaub I.	II.
Sand	23,64 %	25,98 %
Zinkoxyd	28,22 „	21,37 „
Bleioxyd	8,72 „	6,55 „
Eisenoxydul	22,96 „	26,60 „
Eisenoxyd	Spur	— „
Thonerde	0,30 „	0,62 „
Manganoxydul	2,58 „	3,58 „
Kalk	Spur	— „
Schwefelsäure (SO_3)	0,49 „	0,70 „
Schwefel	0,52 „	0,26 „
Chlor	0,02 „	0,07 „
Kohle	11,68 „	13,79 „
	99,13 %	99,52 %

Zinkbrocken (Ofenbruch) I, Zinkstaub aus den Gasreinigern II und Zinkstaub aus den Waschkästen III waren folgendermassen zusammengesetzt:

	I.	II.	III.
Kohle	2,02 %	14,28 %	20,64 %
Sand	12,34 „	23,62 „	25,02 „
Eisenoxydul	14,82 „	25,96 „	30,41 „
Eisenoxyd	1,06 „	— „	— „
Manganoxydul	4,17 „	2,20 „	7,46 „
Thonerde	1,26 „	0,84 „	0,66 „
Kalk	0,10 „	0,21 „	0,14 „
Magnesia	0,08 „	0,04 „	0,11 „
Phosphorsäure	0,16 „	0,25 „	0,21 „
Schwefel	0,12 „	0,42 „	0,19 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,38 „	0,69 „	0.44 „
Zinkoxyd	59,42 „	26,68 „	13,46 „
Bleioxyd	3,93 „	4,50 „	1,32 „
	99,86 %	99,69 %	100,06 %

Ferner enthielt Mauerschutt abgebrochener Hohöfen, der auch zur Verhüttung auf Zink gelangte, nach demselben Verfasser:

Zinkoxyd	72,67 %	(davon einen Teil als Metall)
Bleioxyd	3,41 „	
Eisenoxyd	1,26 „	
Thonerde, löslich	3,37 „	
Graphit	0,22 „	
Chamottematerial (unlösl.)	18,64 „	
	99,57 %	

Digitized by Google

und ein anderer Mauerschutt:

Zinkoxyd, löslich	27,94 %
Bleioxyd	4,62 „
Eisenoxyd + Eisenoxydul . .	5,06 „
Manganoxydul	0,27 „
Graphit	1,38 „
Thonerde, löslich	5,40 „
Chamottematerial	55,10 „
	100,17 %

Die Beschickung der Zinköfen stellt also ein Gemenge von metallischen und oxydischen Produkten dar, die nun, mit 40 % oder mehr Kohle gemengt, vor den Oefen ausgebreitet und so für die Arbeit des nächsten Tages vorbereitet werden. Ist nach Beendigung der Destillation das Zink aus den Vorlagen abgestochen, dann werden die Retorten durch Auskratzen von den Rückständen befreit und mit Hilfe von langen löffelartigen Kellen frisch beschüttet. Beim oberschlesischen und rheinisch-westfälischen System erfolgt diese Ladung durch die Vorlagen hindurch, die also an den Vorlagen solange befestigt bleiben, als sie aushalten, während die Vorlagen des belgischen Systems nach dem Zinkabstechen entfernt werden, so dass die Retorten direkt beschüttet werden können.

Das Beschütten ist eine äusserst langwierige, mühevolle Arbeit. Eine Retorte des schlesischen Systems bedarf zu ihrer Füllung 45 schwach gehäufter Beschickungskellen. Die Retorten der rheinisch-westfälischen und der belgischen Oefen sind kleiner und natürlich schneller zu beschütten. Dafür fasst aber ein solcher Ofen 2- bis 3mal soviel Retorten als ein oberschlesischer. Der Schmelzer des Ofens bewirkt die Ladung der Retorten, während ihm ein Gehilfe das Erzmaterial mit der Schaufel geschickt auf die langgezogene Kelle wirft. Während der Beschickungsarbeit, die etwa sechs Stunden dauert, ist die Destillation natürlich unterbrochen.

Das Ausräumen der Rückstände, die stets noch 3 bis 4 % Zink und ausserdem noch Blei und Eisen enthalten und sonst aus Kalk, Magnesia, Schlacken und dem grössten Teile der Reduktionskohle bestehen, geschieht durch Räumkrücken, mit denen man auch die an den Wandungen der Retorten ansitzenden Schlacken abkratzt und entfernt. Versuche, die Räumasche zu verwaschen und einesteils das in ihr noch enthaltene Zink, andererseits die noch brauchbare Reduktionskohle wiederzugewinnen, sind als gescheitert zu betrachten. Die Kohle wurde nur zum Teil wiedererhalten. Sie war durchsetzt von teils

Digitized by Google

anhaftenden, teils eingemischten Schlacken. Die letzteren waren blasig, dünnschalig und leicht, im spezifischen Gewichte von Kohle wenig verschieden, mithin von letzterer durch Waschen nicht zu trennen. Ein Teil des Zinks wurde auch wiedergewonnen, aber nur in mässiger Anreicherung. Im besten Falle gab Räumasche mit 4 % Zink nur kleine Mengen 10 % zinkhaltiger Produkte ab.

Zur Reduktion der Zinkerze in der Retorte sind folgende Wärmemengen erforderlich.

1. $ZnO + CO = Zn + CO_2$

85 430 Kalorieen werden bei der Reduktion des Zinkoxyds zu Zink verlangt,

66 810 Kalorieen werden bei der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure gebildet,

ergibt ein Defizit von 18 620 Kalorieen.

2. $ZnO + C = Zn + CO$

85 430 Kalorieen sind nötig zur Reduktion des Zinkoxyds,

30 150 Kalorieen werden bei der Oxydation der Kohle zu Kohlenoxyd gebildet,

es fehlen demnach 55 280 Kalorieen.

3. $2\,ZnO + C = 2\,Zn + CO_2$

$2 \times 85\,430 = 170\,860$ Kalorieen sind nötig zur Reduktion von 2 Zinkoxyd zu 2 Zink,

96 960 Kalorieen werden gebildet bei der Oxydation der Kohle zu Kohlensäure,

es fehlen demnach 73 900 Kalorieen.

Zu diesen Reaktionen tritt noch als vierte hinzu:

4. $CO_2 + C = 2\,CO$

66 810 Kalorieen sind nötig zur Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd,

30 150 Kalorieen werden gebildet bei der Oxydation der Kohle zu Kohlenoxyd,

es fehlen demnach 36 660 Kalorieen.

Die Kalorieen sind auf die Verbindungsgewichte berechnet und entstammen den Untersuchungen Favres, Silbermanns und Andrews, zusammengestellt im Handbuch der anorganischen Chemie von L. Gmelin, Heidelberg 1877.

Alle diese Reaktionen treten in der Retorte auf, die wichtigste ist aber Reaktion 2, weil sie die für das Gelingen des Prozesses erforderliche Kohlenoxydatmosphäre sofort schafft, während Reaktion 1 und 3 erst Kohlensäure erzeugen, die, wie bekannt, durch Kohle

Digitized by Google

nur schwierig und niemals vollständig zu Kohlenoxyd reduziert wird. Was aber an Kohlensäure vorhanden ist, oxydiert in äquivalenten Verhältnissen das eben gebildete Zink und bewirkt dadurch Verluste.

Nehmen wir indessen an, dass selbst die vollständige Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd gelänge, so würde zu den Reaktionen 1 und 3 noch die Reaktion 4 mit einem Wärmebedarf von 36660 Kalorieen hinzutreten, was in beiden Fällen auf 1 Zink berechnet, einen ebenso hohen Wärmebedarf ausmacht wie bei Reaktion 2. Daher empfiehlt es sich, der Beschickung einen Ueberschuss von Reduktionskohle beizumengen, um eine möglichst intensive Berührung zwischen Erz- und Kohleteilchen in der Retorte zu erzielen.

Zur Gewinnung von 100 kg Zink sind also 85000 Kalorieen erforderlich, die etwa 12 kg Heizkohle erfordern. In Wirklichkeit ist der Kohlenverbrauch viel höher, wie wir gleich sehen werden.

Nach der Statistik der oberschlesischen Berg- und Hüttenwerke, herausgegeben vom Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Verein (Kattowitz), betrug der Verbrauch an Zünder im Jahre 1894: 211645 t auf 582277 t verarbeitete Erze. Das macht bereits 36,3 % aus; dazu wird noch viel rohe Kohle beigemischt.

Wieviel in demselben Zeitraume an Heizkohlen gebraucht wurde, lässt sich, weil unter der Rubrik Kohlen auch der Anteil an roh zugesetzter Reduktionskohle mitenthalten ist, aus den Angaben nicht ersehen. Der Gesamtverbrauch an roher Kohle belief sich auf 803797 t. Mit dem Zünderverbrauch zusammen stellt sich der Gesamtbedarf auf 1015442 t, was auf das verbrauchte Erz (582277 t) berechnet 174,4 % und auf das produzierte Zink (92546 t) 1097 % ausmacht — eine hohe Zahl, weil bei der verhältnismässig armen Beschüttung viele fremde, in der Retorte totliegende Beimengungen miterhitzt werden müssen.

Die Reduktionstemperatur des Zinks aus Zinkoxyd liegt bei ungefähr 1300° C. Da nun das Zink schon bei 1000° dampfförmig ist, kann es nicht, wie andere Metalle, durch Ausschmelzen oder Aussaigern gewonnen werden, sondern, wie bereits oben gesagt, nur durch Destillation.

Die Destillationsprodukte, hauptsächlich Zink und Kohlenoxyd, durchziehen nun nach ihrem Austritt aus der Retorte eine und auf manchen Hütten des schlesischen Systems auch zwei oder drei thönerne Vorlagen, in welchen sich die Hauptmasse der Metalldämpfe zu flüssigem Metall kondensiert und aus ihnen durch Abstechen gewonnen wird. Das Kohlenoxyd aber und ein kleiner Teil der Metalldämpfe

Digitized by Google

verlassen die Vorlagen unverdichtet und treten in vorgesteckte eiserne Ballons ein, die den Zweck haben, von den schwebenden Metallteilchen noch soviel als möglich festzuhalten. Hier schlägt sich nämlich ein weiterer Teil der Metalldämpfe in Form von äusserst feinkörnigem Zinkstaub nieder, während der Rest und das gesamte Kohlenoxyd, sowie die anderen etwa noch vorhandenen Gase durch Oeffnungen in den Ballons austreten und entweichen.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen uns die verschiedenen gebräuchlichen Retorten mit Vorlagen in ihren Grössenverhältnissen, und zwar Fig. 1

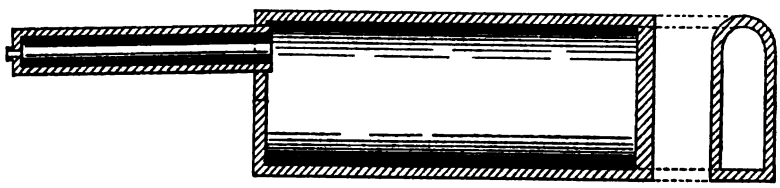


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

eine Muffel des schlesischen, Fig. 2 eine solche des rheinisch-westfälischen, Fig. 3 eine Röhre des belgischen Systems. Doch fertigt man auch belgische Röhren mit elliptischem Querschnitt an. Die Form der Retorten hängt mit der Gestalt der verschiedenen Ofensysteme zusammen. Die Muffeln des schlesischen Systems stehen in einer Reihe, die des rheinisch-westfälischen in drei (seltener nur in zwei), die des belgischen Systems in mehr als drei Reihen übereinander. Wir werden sehen, dass diese Anordnung von wesentlichem Einfluss auf die Form der an die Vorlagen anzusetzenden Ballons ist.

Die Herstellung der Retorten wird der Verfasser in einer längeren Arbeit behandeln, die demnächst in der Ministerialzeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen erscheint (Bd. I, 1896). Hier mag nur ein kurzer Ueberblick über das Verfahren gegeben werden. Die Retorten werden aus allerbesten Thonen, die teils roh, teils ge-

Digitized by Google

brannt angewendet werden, aus Scherben gebrauchter Retorten, aus gebrannten, hochfeuerfesten Schiefern und Koks gefertigt. Man nimmt ungefähr 40 Teile rohen Thon auf 60 Teile Magerungsmittel. Scherben gebrauchter Retorten werden nur in Oberschlesien und zwar reichlich beigemischt, auf den Hütten Rheinland-Westfalens und Belgiens dagegen so gut wie gar nicht. Die Magerungsmittel sind dort grob, auf letzteren Werken bedeutend feiner gemahlen. Koks, welcher die Feuerfestigkeit befördert und das Schwinden beschränkt, findet sich nur in den Retorten des Westens. Dort erhalten dieselben auch durchweg eine äussere Glasur von Thonerde-Natronsilicat zur Abdichtung gegen das Entweichen von Zinkdämpfen. Oberschlesische Muffeln werden durch Handarbeit hergestellt. Zur Formgebung bedient man sich eines äusseren Modells, an dessen Innenseite die Retorten durch Anlegen von Masseplatten und Verschweissen derselben mittels gestielter Schlagstempel allmählich aufgebaut werden. Die rheinisch-westfälischen und die belgischen Retorten werden dagegen durch Maschinenbetrieb gepresst. Ein abgemessener Masseballen kommt in den mit Verschlussstück versehenen Presscylinder einer hydraulischen Presse und wird hier durch einen unter 180—200 Atm. Druck stehenden Kolben soweit durchbohrt, dass zwischen Kolbenende und Verschlussstück gerade noch der Boden der Retorte übrig bleibt. Die so vorgeformte Röhre wird nun herausgepresst und mit Draht in gewünschter Länge abgeschnitten.

Die Vorlagen werden aus ordinärem Thon unter Zusatz eines Magerungsmittels (gemahlene Retortenscherben, Koksasche, Kohlenasche) gefertigt, und zwar sämtlich durch Handarbeit. Die oberschlesischen Vorlagen schlägt man um einen einfachen Holzklotz und verschweisst die Naht. Die Vorlagen für den rheinisch-westfälischen Ofen erhalten einen Bauch, in welchem sich das Zink ansammelt (vergl. Fig. 2). Zur Formgebung wird ein Klotz verwendet, dessen zwei Teile durch einen Schwalbenschwanzeinschnitt gegeneinander verschiebbar sind, so dass man ihn nach Fertigstellung der Vorlage leicht aus ihr entfernen kann. Abweichend, nämlich birnenförmig, sind die Vorlagen der belgischen Röhren gestaltet. Sie werden in einer Form gepresst, die aus Patrize und Matrize besteht. Die Patrize bewegt man durch Schlagen und Drehen gegen die in der Matrize befindliche Thonmasse, bis die Vorlage fertig ist. Darauf wird letztere herausgehoben und oben und unten beschnitten.

Während der Destillation schliesst man die Vorlagen beim schlesischen Ofensystem durch guss- oder schmiedeeiserne, mit Spuröffnung

Digitized by Google

versehene Vorlagenschliesser, bei den beiden anderen Systemen durch thönerne Tuten. An sie wird dann der Ballon angesetzt, der die Dämpfe aus den Vorlagen zu übernehmen hat.

In den Vorlagen bilden sich harte, feste Ansätze von Metallen und Metalloxyden, die nach dem Reissen der Vorlagen abgeklopft und der Beschickung wieder zugesetzt werden. Um sie besser lösen zu können, werden die Vorlagen innen gekalkt. Einige Hammerschläge genügen dann, um die äussere thönerne Hülle abzusprengen.

Die Temperatur in den Vorlagen wird auf etwa 500°, d. i. etwas höher als die Schmelztemperatur des Zinks, gehalten, um ein Zusammenfliessen der kleinen, sich verdichtenden Zinktröpfchen zu ermöglichen, wobei die Kohäsion des Zinks, welche 3mal so gross ist als die des Quecksilbers, helfend mitwirkt. Sinkt die Temperatur der Vorlagen unter den Schmelzpunkt des Zinks, dann gehen die Zinkdämpfe aus dem dampfförmigen sofort in den festen Zustand über, sie erstarren, und es bildet sich in der Vorlage ein teigiges Gemenge von Zink und Zinkoxyd, welches beim Einschmelzen Metallverluste mit sich bringt. Die in den Vorlagen herrschende, immer noch hohe Temperatur führt aber den Nachteil herbei, dass sich ein Teil der Metalldämpfe noch schwebend zu erhalten und unverdichtet aus den Vorlagen zu treten vermag. Um sie — wenigstens zum grössten Teile — aufzufangen, ist man also genötigt, starke Abkühlung des Gasstromes eintreten zu lassen, und das geschieht durch die vorgelegten eisernen Ballons, die zugleich durch ihre Oberflächenwirkung die letzten Metallanteile des Gasstromes bis auf geringe Mengen als Zinkstaub verdichten.

Je nach der Ofenanlage, nach der bequemeren Abführung und Unschädlichmachung der sehr giftigen Ballongase und nach den bestehenden Meinungen über vollständigste Kondensation des Zinkstaubs sind verschiedene Ballons in Gebrauch, die sich aber in drei Gruppen ordnen lassen: 1. in stehende, 2. in liegende Ballons und 3. in Kombinationen beider. Von beschriebenen und patentierten, hie und da angewandten, aber wieder ausser Gebrauch gesetzten Ballons, deren es eine erhebliche Anzahl gibt, können wir ganz absehen und nur die als brauchbar anerkannten betrachten.

Stehende Ballons finden sich nur an den Oefen des schlesischen Systems, weil diese einreihig sind. Bei den rheinisch-westfälischen und den belgischen Oefen, welche die Retorten und Vorlagen in mehreren Reihen übereinander haben, sind sie nicht zu gebrauchen. Denn hier würden die stehenden Ballons der unteren denen

Digitized by Google

der oberen Vorlagen in den Weg treten und sich gegenseitig ausschliessen.

Die einfachste Form der stehenden Ballons ist in Fig. 4 dargestellt.

Die Gase gelangen aus den Vorlagen erst in das horizontale Rohr h, dann in das vertikale Rohr v und entweichen durch Oeffnungen im Deckel d in den Hüttenraum. Um letzteres zu vermeiden, kann man sie auch durch ein zweites horizontales Rohr g (Fig. 5) und aus diesem in Absaugevorrichtungen ableiten, was entschieden

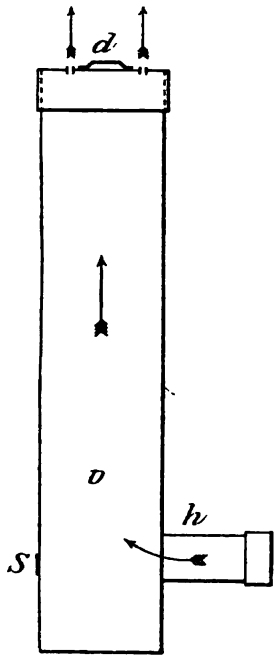


Fig. 4.

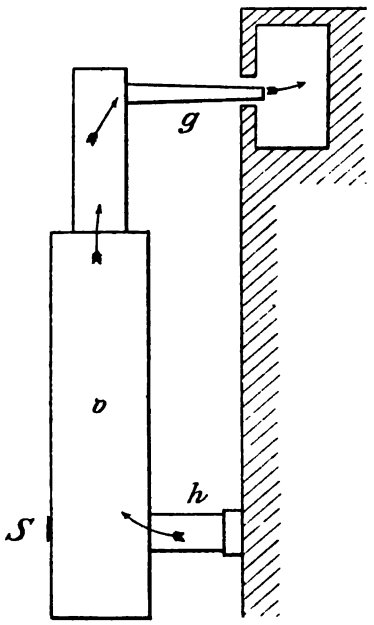


Fig. 5.

vorteilhafter ist. Zum Spuren der Vorlagen, die sich während der Destillationsperiode des öfteren mit voluminösem Zinkoxyd versetzen und verstopfen, so dass die Destillation gestört wird, dienen Spuröffnungen s. Durch sie führt man das Spureisen, einen starken Eisendraht, ein und entfernt die Versetzungen. Sind Spuröffnungen nicht vorhanden, dann muss man die Ballons zum Spuren abwerfen. Während des Betriebes sind die Spurlöcher durch Klappen oder durch Lehm verschlossen.

Zur Erhöhung der Oberflächenwirkung, sowie zur Verlängerung

Digitized by Google

des Weges, den die Gase zurückzulegen haben, setzt man in die stehenden Ballons oft noch eine Scheidewand t ein (Fig. 6).

Die in die Figuren eingezeichneten Pfeile zeigen die Richtung der Bewegung der Gase an.

Die stehenden Ballons saugen bei Undichtigkeiten wegen ihrer gegen liegende Ballons bedeutenderen Zugwirkung atmosphärische Luft ein und bewirken dadurch schädliche Explosionen und Verbrennungen des eben abgesetzten Zinkstaubes. Da solche Undichtigkeiten auch dann vorhanden sind, wenn die Vorlagen gespurt werden, indem ja das Spurloch freigelegt und das Spuren regelmässig öfters vorgenommen werden muss, so sind die Explosionen nicht selten. Sie bleiben nur dann aus, wenn die Ballons derartig kühl gehalten sind, dass die zur Entzündung und Explosion erforderliche hohe Temperatur fehlt.

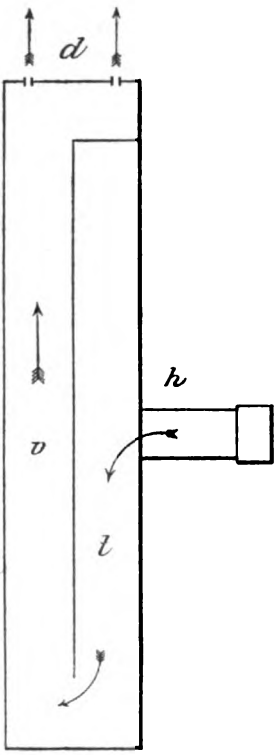


Fig. 6.

Die liegenden Ballons sind hauptsächlich bei den mehrreihigen, also den rheinisch-westfälischen und den belgischen, zum Teil aber auch bei den einreihigen schlesischen Oefen in Gebrauch. Die einfachste Form ist eine langgestreckte Tute von Eisenblech (Fig. 7) mit Spurloch s. Der Ballon wird teils an das Vorlagenverschlussstück mit Lehm festgeklebt, teils nur lose angesetzt. Im ersteren Falle entweichen die Gase durch das Spurloch s, im letzteren Falle teils an der Ansatzstelle, teils durch s.

Wegen der geringeren Zugwirkung der liegenden Ballons sind bei ihnen Explosionen seltener als bei den stehenden. Indessen sind sie mit dem Fehler behaftet, dass sie die nicht kondensierten giftigen Gase und Dämpfe weiter in das Hüttengebäude hineintragen als die stehenden Ballons, bei welchen dieselben mehr am Ofengemäuer emporsteigen, durch den Schlot ins Freie dringen und die Atmosphäre des Hüttenraumes weniger infizieren. Bei herrschenden Winden fällt freilich dieser Nachteil bei den liegenden Ballons fort, weil die Winde alles verwehen.

Da nun die rohen Retortengase wegen ihres hohen Kohlenoxyd-

Digitized by Google

gehaltes viel giftiger sind als die verbrannten, die ein Gemenge hauptsächlich von Metalloxyden mit Kohlensäure darstellen, so zünden manche Hütten die aus den Vorlagen in die Ballons übertretenden Gase hinter dem Vorlagenverschlussstück an und lassen einen Teil

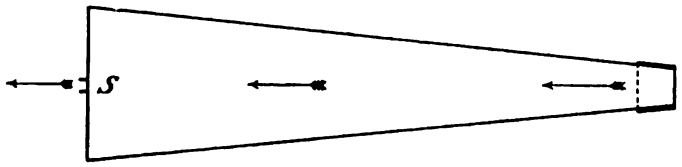


Fig. 7.

hier als verbrannt entweichen, während der Rest halb- oder unverbrannt durch das Spurloch s abgeht. Die Methode hat den Nachteil, dass sie die Vorlagen zu sehr erwärmt, und dass sie die Schädlichkeit der Retortengase nicht aufhebt, sondern nur weniger fühlbar macht.

Die liegenden Ballons sind durch Einlage einer Zwischenwand z und Anbringung einer besonderen Oeffnung i für das Entweichen der Retortengase (Fig. 8) neben Beibehaltung des Spurlochs s vervoll-

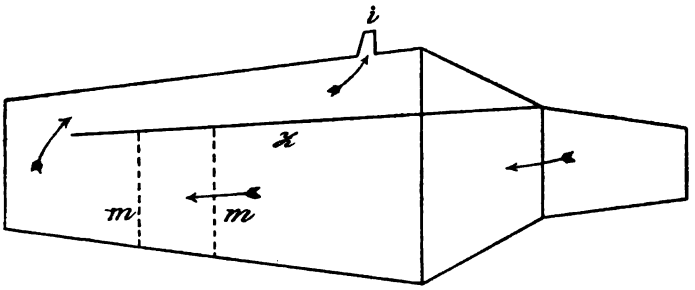


Fig. 8.

kommnet worden, so dass die Gase einen längeren Weg zurückzulegen haben, was günstig auf die Niederschlagung des Zinkstaubs hinwirkt, und dann nicht soweit in den Hüttenraum hineintreten, sondern mehr an den Ofen herangeleitet werden. Manche Werke entzünden bei i den Gasstrom, wo er dann lebhaft verbrennt. Auch werden zur besseren Kondensation des Zinkstaubs Siebe m m eingeschaltet, die allerdings die Anbringung eines Spurlochs s vereiteln, so dass der Ballon beim Spuren entfernt werden muss. Vor Explosionen ist auch diese Konstruktion nicht geschützt; freilich treten solche viel seltener ein.

Digitized by Google

Die neueren Ballons stellen Kombinationen beider Ballonarten dar und zwar in der Weise, dass die liegenden Ballons zweier Vorlagen gekuppelt sind und einen gemeinsamen stehenden Ballon tragen. Hier ist besonders das sehr umständlich und künstlich konstruierte Ballonsystem von Mielchen zu erwähnen. Der Unterballon, wie er sich auch in Fig. 9 findet, besteht aus einem geschlossenen Rohre mit zwei Armen, welche die Gase zweier in einem Fenster nebeneinander liegender Retorten aufnehmen. Der stehende, in den Unterballon eingelassene Oberballon ist äusserlich ganz so wie der in Fig. 9 dargestellte gestaltet, enthält aber eine sehr komplizierte Füllung: eine eingelegte gelochte Platte, einen Cylinder mit gelochtem Deckel und zuletzt eine den Cylinder umhüllende Schnecke, welche die Gase zwischen ihren Gängen und der äusseren Wand empor- und durch Oeffnungen im Deckel herausleitet. Es ist merkwürdig, dass dieser durchaus unpraktische obere Ballon überhaupt in die Praxis aufgenommen wurde. Wo er in Anwendung stand, ist er wieder aufgegeben. Und mit Recht. Denn bei der geringsten Undichtigkeit neigte er zu Explosionen, die gefährlich werden konnten, und die geringste Verbiegung des äusseren Cylinders bewirkte ein Festklemmen der Einlagen, besonders der Schnecke. Zudem war die Bedienung wegen des hohen Gewichtes der Ballons, ferner wegen des umständlichen Auseinandernehmens und Wiederzusammensetzens der Teile nach jeder Destillationsperiode schwierig und wegen der Staubentwickelung schädlich. Bei schlechter Behandlung der Ballons nahmen die Reparaturen kein Ende.

Dasselbe Ziel wie die Mielchenschen Ballons erreichen übrigens Ballons von derselben äusseren Gestalt, aber mit anderer Füllung des Oberballons. Sie sind in Fig. 9 dargestellt. Der Oberballon enthält einen durch den Deckel gehenden Rundeisenstab, auf welchen gelochte, durch Rohrstücke in einem gewissen Abstand voneinander gehaltene gelochte Scheiben aufgereiht sind. Der in den Oberballon tretende Gasstrom ist nun gezwungen, teils am Rande desselben, teils durch die Oeffnungen der Scheibe emporzusteigen, und entweicht durch Oeffnungen im Deckel ins Freie. Hier wird durch eine bedeutend einfachere Füllung dasselbe erreicht wie im Mielchenschen Ballon.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Ballonfrage bedeutet ein neuer, in einen liegenden Unterballon eingesetzter Oberballon mit auf- und absteigenden Armen a_1 a_2 a_3 (Fig. 10), welcher die wichtigsten Bedingungen für reichliche Absetzung von Metallstaub und Abkühlung der Gase erfüllt, nämlich folgende: Schaffung eines langen Weges für

Digitized by Google

die Retortengase, Wirkung grosser Oberflächen und mehrfache Brechung des Gasstroms, um die Bewegung der erhitzten und darum lebhaft schwingenden Molekeln durch Anprallen gegeneinander zu stören und soweit wie möglich aufzuheben. Im Unterballon kondensiert sich bereits ein Teil des übergegangenen Zinkstaubs. Nun treten die Ballongase nacheinander in die auf- und absteigenden Teile a_1, a_2 und a_3, werden durch die auf einem Stabe aufsitzenden Scheiben s an die Ballonwand gedrückt und haben sich auf dem Wege bis hieher so stark abgekühlt, dass sie nur noch eine Temperatur von 40—60° C. aufweisen, während sie in den Retorten noch auf über 1300°, in den Vorlagen auf ungefähr 500° erhitzt waren.

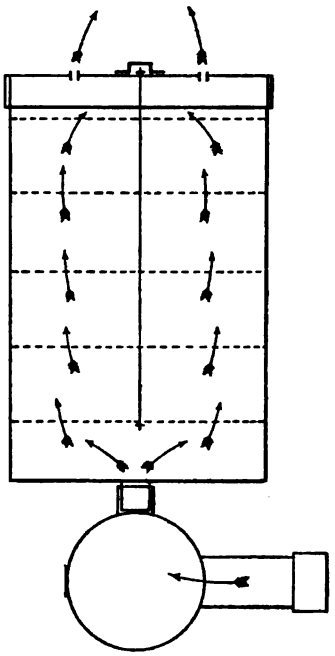


Fig. 9.

Dieses Ballonsystem ist von ausgezeichneter Wirkung, weil es die Niederschlagung fast der gesamten aus den Vorlagen übergetretenen Metallteilchen veranlasst. Was nicht zu kondensieren ist, entweicht durch Oeffnungen im Aufsatzdeckel, wird angezündet und verbrennt hier mit violetter Flamme, ein Beweis, dass fast nur noch Kohlenoxyd abgeht. Die starke Abkühlung der Ballongase verhindert zugleich das Entstehen von Explosionen, weil selbst beim Vorhandensein explosibler Gasgemische die zum Entzünden erforderliche hohe Temperatur fehlt.

Will man die aus dem Oberballon austretenden Gase nicht durch Oeffnungen im Aufsatzdeckel in den Raum vor den Oefen, sondern unter Auffangevorrichtungen leiten (wie in Fig. 10), dann setzt man an den letzten Teil a_3 unter dem Deckel e, der in diesem Falle natürlich keine Ausströmöffnungen erhält, noch ein horizontales Rohr d an, welches bis unter die Auffangevorrichtungen reicht, und verbrennt die Gase am Austrittsende dieses Rohres.

Bei den einreihigen Zinköfen des schlesischen Systems werden Unter- und Oberballon in der Weise angebracht, dass immer zu je zwei Retorten ein Ballonsystem gehört. Hier lassen sich die einzelnen Ballonsysteme sehr bequem nebeneinander legen.

Digitized by Google

Bei den mehrreihigen rheinisch-westfälischen Oefen sind Vorkehrungen zu treffen, dass sich die einzelnen Ballonsysteme nicht in den Weg treten, und dass die in den Unterballons angelegten Spuröffnungen für die Vorlagen zugänglich bleiben. Da die Retorten in jedem Fenster paarweise angeordnet sind, wird jedes Vorlagenpaar mit einem Ballonsystem — Ober- und Unterballon — verbunden (Fig. 11). Es müssen dann aber die unteren Systeme vom Ofen etwas abgerückt werden, damit sie sich nicht an die oberen stossen. Zu

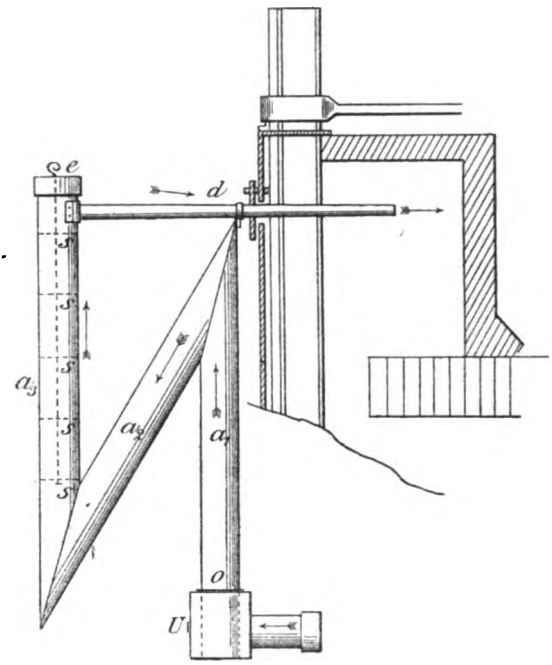


Fig. 10.

diesem Zwecke brauchen nur die an den Vorlagen ansitzenden Arme der Unterballons entsprechend verlängert zu werden. Die Aufsatzballons aller Systeme reichen mit ihrer Spitze in einen Horizont, sind also verschieden lang und absichtlich so angeordnet, damit die am tiefsten liegenden Retorten, welche das reichste Beschüttungsmaterial aufnehmen, den längsten Aufsaugeweg für den übergehenden Zinkstaub, die obersten, welche mit ärmerem Material beschüttet werden, den kürzesten Weg erhalten.

Ist dagegen die Feuerführung im rheinisch-westfälischen Ofen so angeordnet, dass die obersten Retorten die meiste Wärme erhalten

Digitized by Google

und darum auch das reichste Erz aufnehmen, dann müssen die Arme a_2 und a_3 der zugehörigen Oberballons auch entsprechend verlängert werden, was keine Schwierigkeiten bereitet. Immer aber ist es empfehlenswert, die Spitzen in einen Horizont zu legen, um die Ver-

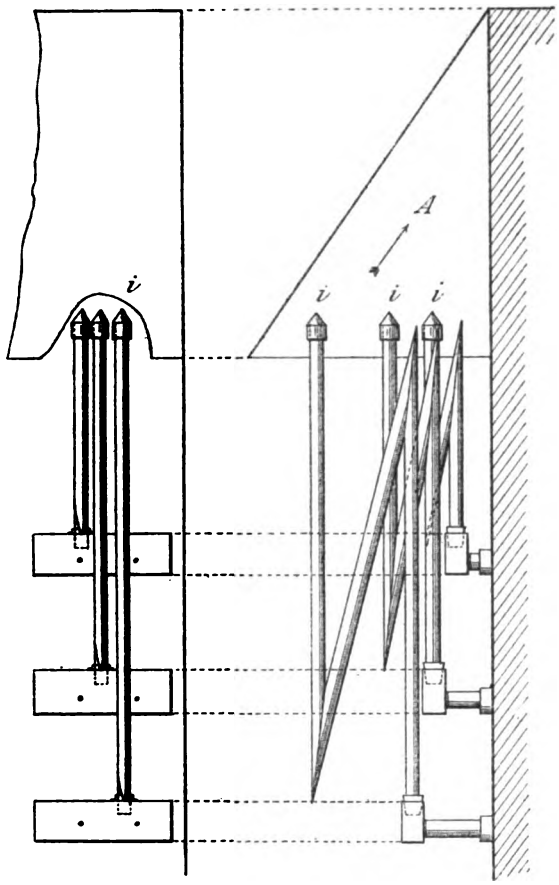


Fig. 11.

brennungsprodukte bequem unter Absaugevorrichtungen legen zu können.

Die belgischen Röhrenöfen werden, wie Fig. 12 zeigt, am besten in der Weise mit Aufsatzballons versehen, dass je drei bis fünf Retorten durch einen Unterballon zusammengefasst und dieser mit einem Oberballon ausgestattet wird. Es handelt sich hier darum, die Unterballons entsprechend schmal anzufertigen, damit der Zugang zu den Vorlagen nicht behindert wird, und die Aufsatzballons so zu legen,

Digitized by Google

dass sie das Spuren ermöglichen. Die Aufsatzballons der obersten, zweiten und dritten Retortenreihe sind nun ohne weiteres anzubringen. Die Unterballons der vierten, fünften und untersten Reihe erhalten ähnlich wie die Ballons in Fig. 11 immer längere Arme und stehen dadurch vom Ofen mehr ab, damit Raum gewonnen wird für das Aufstecken der Aufsatzballons.

Soll während der Destillationsperiode Zink abgestochen werden, dann müssen die Ballons natürlich entfernt werden, was man durch mechanische Vorrichtungen erreicht, indem jedesmal ein Ballonsystem — Unterballon mit Aufsatzballon — bewegt wird. Sind die Arme der Unterballons an die Vorlagenschliesser anlutiert, so genügt ein Schlag mit einem Holzhammer zum Absprengen des Lehmes, worauf die Lösung der Ballons erfolgt.

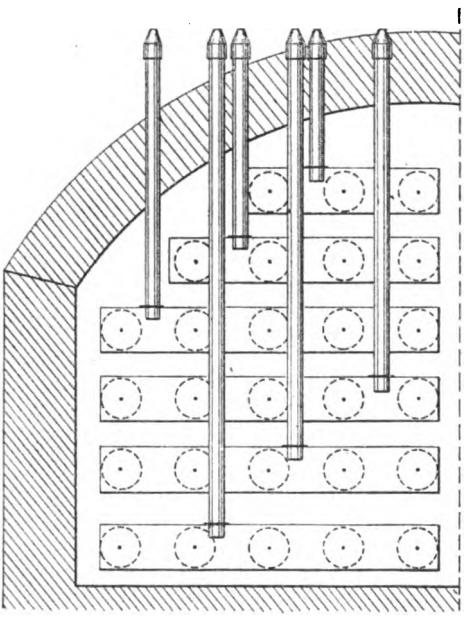


Fig. 12.

Die ohne Schaden vorgenommene Verbrennung der Gase nach ihrem Austritt aus den Ballons schafft die erforderliche Wärmemenge, um die über den Absaugevorrichtungen stehenden Essen zu beheizen und in ihnen wirksamen Abzug zu schaffen. Wo die Ballongase unverbrannt austreten, sind sie infolge ihrer Kühlung so schwer, dass sie niederfallen und selbst bei Anwendung von einigem Zug nicht abgesaugt werden können. Ein zu starker Zug darf wegen der ungünstigen Wirkung auf die Destillation nicht ausgeübt werden.

Es ist aber auch klar, dass diese Mengen von Kohlenoxyd und Metall, welche teils in den Hüttenraum, teils ins Freie dringen, einen ungünstigen Einfluss auf die Arbeitsatmosphäre in der Hütte und auf die Umgebung der Hütte ausüben, weil einerseits das Kohlenoxyd ein konstantes, schädliches Gas ist, andererseits aber auch die feinen Metallteilchen infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit und Löslichkeit in sauren und alkalischen Flüssigkeiten Zerstörungen organischer Ge-

Digitized by Google

bilde hervorrufen. Aus diesem Grunde vermeiden mehrere oberschlesische Werke die Ballons überhaupt, schicken das Gasgemenge durch ein System von zwei bis drei Vorlagen und verbrennen es dann über oder zwischen den Vorlagen, von wo es zur Gewinnung von oxydischem Flugstaub durch Kanäle und Thürme zieht und endlich ins Freie abgeht. Diese Methode, welche in sanitärer Hinsicht entschieden wertvoll ist, verlangt allerdings die Anbringung und Wartung mehrerer Vorlagen und die Anlage und Unterhaltung von Flugstaubkanälen und -türmen. Auch gewinnt sie ein minderes Produkt, zinkischen Flugstaub, welcher der Destillation wieder zurückgegeben

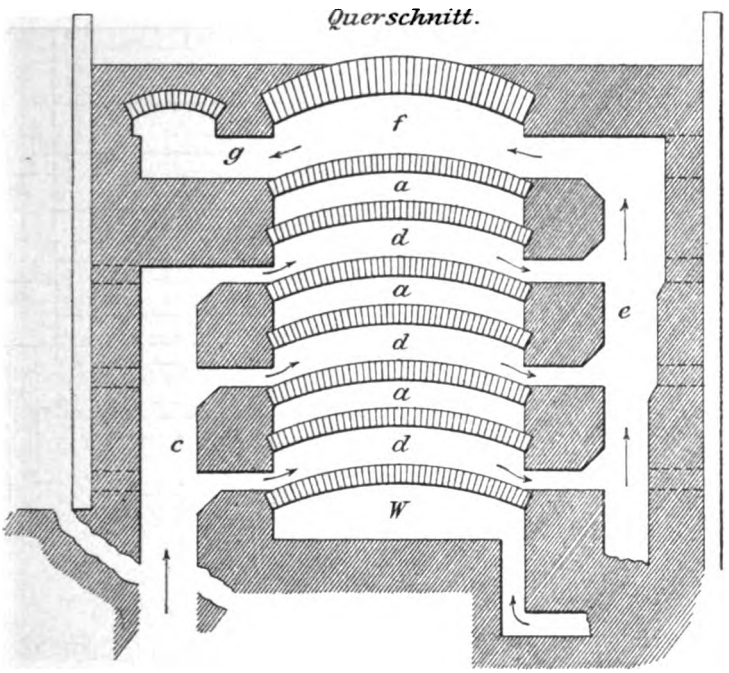


Fig. 13.

werden muss, während sich in den eisernen Ballons kostbarer, in der Technik viel verwendeter Zinkstaub niederschlägt.

Uebrigens sind die Tage des schlesischen Ofens und somit auch diejenigen der obigen Einrichtung gezählt. Der Galmei geht in Oberschlesien zu Ende, und die Blende kann nur feinkörnig aufgegeben werden, liegt also in der jetzigen hohen Muffel zu dicht. Die oberschlesischen Zinkhütten sind gezwungen, zu den mehrreihigen Oefen des Westens mit ihren niedrigen und dünnwandigen Retorten oder zu

Digitized by Google

dem ganz neuen Ofensysteme mit Magnesiaretorten (Francisciofen) überzugehen. Des letzteren Ofens soll hier noch gedacht sein, weil er das ganze subtile Vorlagensystem überflüssig macht und für alle Retorten eines Ofens eine einzige gemeinsame Kondensationskammer schafft.

Die Retorten des Francisciofens werden aus Magnesiasteinen aufgemauert, welche die Wärme beträchtlich besser leiten als Thon, mechanisch fest sind, die höchsten Temperaturgrade aushalten, un-

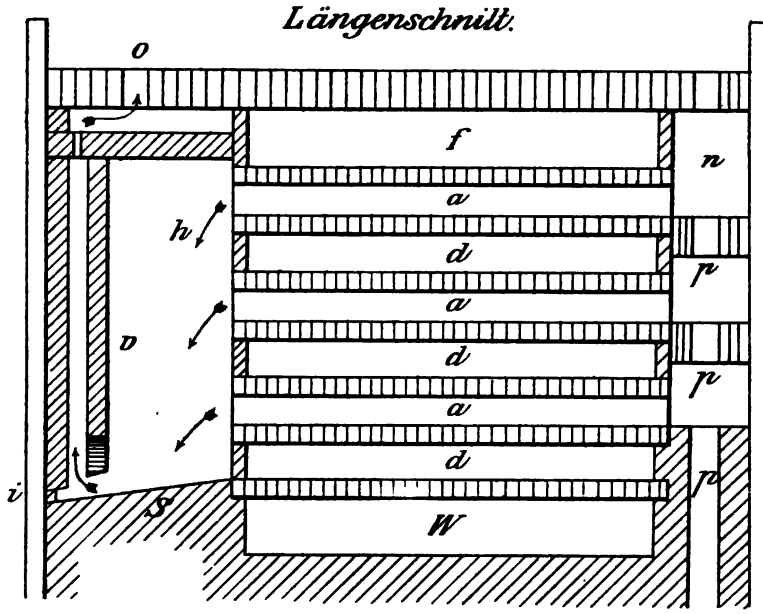


Fig. 14.

durchdringlich sind für Zinkdämpfe und sich äusserst schlackenfest gegen die eingebrachten Zinkerze erweisen. Boden und Decke der Retorten a (Fig. 13) sind gewölbt. Die in einem Generator entwickelten Heizgase steigen in Kanälen c in die Höhe und gelangen durch Abzweigungen zu den drei zwischen die Retorten gelegten Brennkammern d, wo sie mit Hilfe von zugeführtem, in der Retorte W vorher erhitztem Wind verbrannt werden. Die Abzugsgase treten in den Kanal e über und entweichen durch die über der Decke der obersten Retorte gelegene Kammer f in einen zur Esse führenden Kanal g.

An der Rückseite verkehren die Retorten a mit einem Hohl-

Digitized by Google

raum n, der die beim Räumen und Beschütten entstehenden Gase und Dämpfe nach oben und die Räumasche nach unten durch die Durchbrechungen p abführt. Während der Destillation sind diese Oeffnungen der Retorten geschlossen.

Die vorderen Enden der Retorten a schliessen sich dagegen gasdicht an die Hinterwand eines senkrechten Kanals h an, der eine vertikale, für alle drei Retorten a gemeinsame, durch Scheidewand v in zwei Abteilungen zerlegte und mit dem Sumpfe s und dem Zinkabstich-

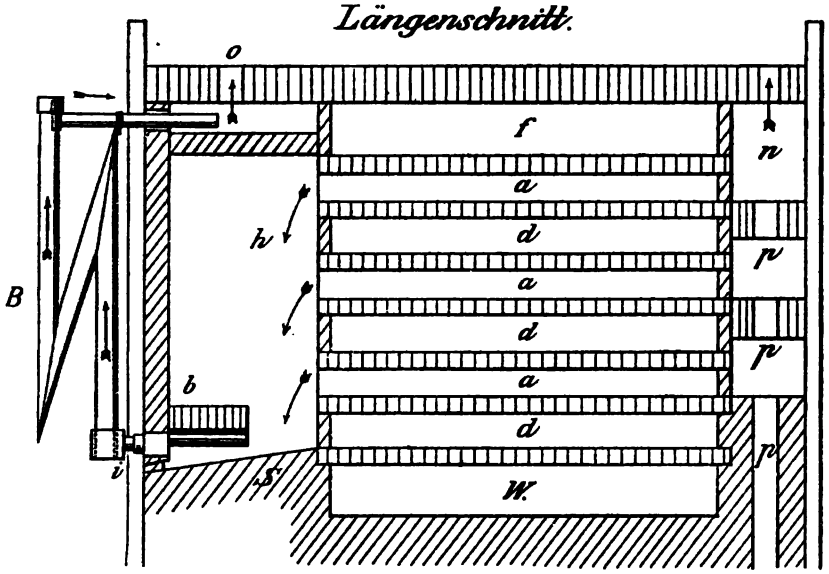


Fig. 15.

loche i versehene Vorlage darstellt. Die Pfeilrichtung (Fig. 14) zeigt die Bewegung der Gase an. Dieselben fallen zunächst nieder, streichen, gezwungen durch die tief herabreichende Scheidewand v, über das im Sumpfe s angesammelte Metallbad hinweg, wobei die Metallteilchen infolge von Ad- und Kohäsionserscheinungen um so leichter zusammenfliessen, und steigen hinter der Scheidewand wieder auf, um dann durch die Abzugsöffnung o abgesaugt zu werden. In den Wänden des Kondensationsraumes sind Kühlkammern mit Luftzu- und -abfluss angeordnet, welche eine genaue Regulierung der Temperatur ermöglichen. Das bei o abgesaugte Gasgemenge, hauptsächlich Kohlenoxyd, kann technisch verwendet werden.

Eine andere Ausführung (Fig. 15) lässt die Gase ebenfalls im

Digitized by Google

vertikalen Schachte h niederfallen, zwingt sie unter dem Bogen b über das bereits angesammelte Zink hinwegzustreichen und lässt sie durch eine Oeffnung in der Stirnwand in den Ballon B übertreten, wo sich die letzten Metallteilchen absetzen. Hierauf werden die nicht verdichteten Gase durch Absaugeöffnung o zu anderweitiger Verwendung abgezogen. Bei beiden Ausführungen sind Putzöffnungen gelassen. Auch werden die Wände der Schächte gekalkt, um zinkische Ansätze mit ein paar Schlägen leicht lösen zu können.

Die Anlage solcher Kondensationsschächte erleichtert nicht nur die Arbeit, weil das Anbringen und Spuren der vielen Vorlagen fortfällt, sondern sie schützt auch den Arbeiter vor der Einatmung giftiger Gase und schafft ferner einen gut regulierten Verdichtungsraum für die Metalldämpfe, was günstig wirkt auf die Produktion.

Für die Konstruktion der Retortengewölbe sind verschiedene Magnesite erprobt worden. Das wichtigste Vorkommen des Materials ist dasjenige der Insel Euböa, weil es dort in einer aussergewöhnlichen Mächtigkeit im Serpentin auftritt. Bei Mantoudi hat ein Gang eine Mächtigkeit von 15 m; derselbe war im Jahre 1893 bereits auf eine Länge von mehr als 300 m festgestellt. Nach Professor Christomanos hatte dieser Magnesit folgende Zusammensetzung:

Kohlensaure Magnesia . . .	97,17 %
Kohlensauren Kalk	1,88 „
Thonerde	0,12 „
Eisenoxyd	0,20 „
Kieselsäure	0,38 „
Wasser	0,25 „
	100,00 %

und mehrere andere Proben:

Kohlensaure Magnesia . . .	97,80 %
Kohlensaurer Kalk	1,40 „
Thonerde	0,10 „
Eisenoxyd	0,25 „
Kieselsäure	0,45 „
	100,00 %

In der Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, November-Dezemberheft 1891, S. 438 findet sich nachstehende Analyse von gebranntem Euböamagnesit:

Magnesia	98 bis 99 %
Kalk	Spuren
Kieselsäure	1 bis 1,5 %

Digitized by Google

Ein Euböamagnesitziegel hatte:

Magnesia	92,64 %
Kalk	3,01 „
Thonerde + Eisenoxyd	2,24 „
Kieselsäure	2,26 „
	100,15 %

Andere Magnesiasteine, die von der Firma Johann Otten und Zoon in Rotterdam in den Handel gebracht werden, enthalten:

Magnesia	96,25 bis	93,25 %
Kalk	1,50 „	3,00 „
Thonerde + Eisenoxyd	0,75 „	1,25 „
Kieselsäure	1,50 „	2,50 „
	100,00	100,00 %

Aus den Analysen geht hervor, dass zur Bindung und besseren Sinterung der Steine ein kleiner Zusatz von Thon angewendet wurde.

Ein ähnliches Magnesitvorkommen wie das besprochene ist dasjenige von Frankenstein in Schlesien, wo sich der Magnesit ebenfalls im Serpentin in Bändern, Schnüren und Nestern vorfindet. Er wird hier durch Stollen- und Duckelbetrieb gewonnen und durch sorgfältiges Putzen vom anhaftenden Serpentin befreit. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlensäure	48,42 %
Magnesia	44,92 „
Kalk	2,17 „
Thonerde + Eisenoxyd	1,45 „
Kieselsäure	2,59 „
	99,55 %

was gebrannt

Magnesia	87,50 %
Kalk	4,50 „
Thonerde + Eisenoxyd	2,90 „
Kieselsäure	5,00 „

ausmacht. Ein von Lezius in den Handel gebrachter Stein von schlesischem Magnesit enthielt:

Magnesia	80,9 %
Kalk	6,5 „
Eisenoxyd	6,8 „
Thonerde	1,6 „
Kieselsäure	4,8 „
	100,6 %

Digitized by Google

Abweichend, weil durch einen hohen Eisengehalt ausgezeichnet, ist das Auftreten des steirischen Magnesits in der Nähe von Veitsch, südlich der Veitschalpe. Nach Wedding hat der dortige gebrannte Magnesit der Firma Karl Später zu Koblenz im Durchschnitt folgenden Gehalt:

Magnesia	85,34 %
Kieselsäure	3,40 „
Thonerde	0,82 „
Eisenoxyd	7,70 „
Kalk	1,75 „
	99,01 %

nach anderer Analyse (Dinglers Journal 280, S. 11):

Magnesia	83,84 %
Kieselsäure	3,07 „
Thonerde	7,72 „
Eisenoxyd	0,43 „
Kalk	3,48 „
	98,54 %

Andere steyrische Magnesite waren nach der Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins, November-Dezemberheft 1891, sehr verschieden zusammengesetzt, wie die folgenden Analysen zeigen:

	I.	II.	III.
Magnesia	42,43 %	37,10 %	35,00 %
Kalk	1,68 „	8,50 „	0,50 „
Kieselsäure	0,92 „	0,40 „	0,50 „
Eisenoxyd + Thonerde	4,30 „	4,00 „	11,00 „
Flüchtige Bestandteile	50,41 „	50,00 „	52,00 „
	99,74 %	100,00 %	99,00 %

Früher brachten Vygen u. Cie. zu Duisburg Magnesiasteine in den Handel, deren Material aus Stassfurter Chlormagnesium durch Behandlung mit Kalkmilch erzeugt war. Die Fabrikation ist aber jetzt aufgegeben.

Zur Herstellung der Magnesiasteine wird der rohe Stein in heissgehenden Gasöfen (besonders Mendheimschen) totgebrannt, zerkleinert, wenig angenetzt und dann unter einem Drucke von 250 bis 300 Atm. zu Steinen gepresst. Die Steine stellt man zu 3000 bis 6000 Stück in einer Brennkammer auf und brennt sie bei höchster Weissglut. Für besondere Zwecke wird das Brennen sogar 2- bis 3mal wiederholt.

Digitized by Google

Zur Beförderung der mechanischen Festigkeit der Magnesiasteine und zur Erhöhung ihrer Fähigkeit, Temperaturwechsel zu ertragen, kann man den im Material bereits vorhandenen Eisengehalt durch Zusatz von Eisenoxyd erhöhen oder etwas Kieselsäure hinzufügen. Ein Stein mit

Kieselsäure	9,75 %
Eisenoxyd + Thonerde . . .	1,22 „
Kalk	3,14 „
Magnesia	85,62 „
	99,73 %

zeigte sich sehr haltbar gegen plötzliche Abkühlungen und Erhitzungen und war doch noch hochbasisch.

Zum Vermauern der Steine dient ein fein gemahlener, mit heissem Teer angerührter Mörtel von derselben Beschaffenheit wie die Steine. Der Teer kann auch durch Wasser ersetzt werden.

Als haltbares Material für den Francisciofen werden auch sogenannte Thonerdesteine mit einem Gehalt von 60 bis 70 % Thonerde und weniger als 2 % Eisenoxyd empfohlen. Dieselben leiten die Wärme allerdings nicht so gut wie Magnesiasteine, sind aber billiger herzustellen, ebenso widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen und Schlackenwirkung und unempfindlicher gegen Abkühlungen wie jene. Ein Thonerdestein der Aachener Thonwerke zu Forst bei Aachen hielt die durch heftiges Gebläsefeuer angefachte Hitze eines Devilleofens 24 Stunden lang aus und zeigte nach dem Glühen nur unbedeutende Verbiegungen und Erweichungen der Grundmasse, während das grobe Korn intakt geblieben war und bewirkt hatte, dass der Stein im grossen und ganzen seine Form bewahrte. Die Analyse solcher Steine ergab:

	I.	II.
Thonerde	67,25 %	70,74 %
Kieselsäure	26,10 „	23,41 „
Eisenoxyd	2,35 „	1,30 „
Kalk	1,00 „	0,36 „
Alkalien	3,08 „	3,15 „
Magnesia	Spuren	0,16 „
	99,78 %	99,12 %

Daneben bringen die Aachener Thonwerke auch Steine mit einem mittleren Thonerdegehalt in den Handel, die sich gleichfalls bewährt haben und folgende Zusammensetzung zeigten:

Digitized by Google

	I.	II.
Thonerde	62,05 %	57,96 %
Kieselsäure	31,45 „	35,49 „
Eisenoxyd	1,62 „	1,85 „
Kalk	0,44 „	0,37 „
Alkalien	3,52 „	3,81 „
Magnesia	0,18 „	0,15 „
	99,26 %	99,63 %

Die besten bisher bekannten Chamottematerialien, Briesener Thon, geschlämmter Kaolin, Neuroder und Rakonitzer Schiefer, sind bei weitem reicher an Kieselsäure und ärmer an Thonerde und deswegen nicht so feuer- und schlackenfest wie obige Thonerdesteine. So hat:

	Bester Briesener Thon gebrannt	Geschlämmter Kaolin von Ruppersdorf gebrannt	Neuroder Schiefer gebrannt	Rakonitzer Schiefer gebrannt
Thonerde	46,10 %	43,00 %	42,69 %	45,21 %
Kieselsäure	51,90 „	54,70 „	55,73 „	52,50 „
Eisenoxyd	1,14 „	1,70 „	0,37 „	0,81 „
Kalk	0,24 „	0,30 „	0,28 „	— „
Magnesia	0,09 „	— „	0,23 „	0,54 „
Kali	0,60 „	0,30 „	0,50 „	0,51 „
Glühverlust	— „	— „	0,43 „	0,78 „
	100,07 %	100,00 %	100,23 %	100,35 %

In der Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Maschinenindustrie (Strassburg) Nr. 19 vom 7. Mai 1895 bringt Huber aus Schirmeck die Analyse amerikanischer, für die Ausfütterung aller derjenigen Feuerungsanlagen empfohlener Bauxitsteine, die von kieselsäurehaltigen Chamottesteinen angegriffen werden. Steine von Bauxitziegeln von Georgia und Alabama enthielten:

Thonerde	90,5 %
Titansäure	5,0 „
Kieselsäure	2,0 „
Eisenoxyd	1,0 „
Kalk	1,5 bis 2,0 %
	100,0 %

Der Kalk war bei der Fabrikation als Bindemittel zugesetzt worden.

Erst die Herstellung so widerstandsfähiger Steine, wie der Magnesia- und Thonerdesteine, ermöglicht die Konstruktion des Franciscizinkofens und bedingt einen wichtigen Fortschritt der Zinkindustrie. —

Digitized by Google

In den oberschlesischen Zinkerzen, im Galmei und in der Blende, findet sich Kadmium in Mengen bis zu 5 % vor. In geringerem Masse enthalten es auch die Blenden vom Oberharz, von Przibram und anderen Fundpunkten. Von diesem Kadmium wird ein Teil als Metall bis zu einer Reinheit von 99,5 % in folgender Weise gewonnen. Das Kadmium siedet bereits bei 860 ° C., geht also viel früher aus den Retorten in die Vorlagen über als Zink, und zwar beschlagen sich die Zinköfen über den Vorlagen schon einige Zeit nach dem Beschütten mit einem roten Ueberzuge von Kadmiumoxyd. Fängt man nun die ersten Destillationsprodukte in eisernen Ballons auf und gewinnt dieselben für sich, also getrennt von den späteren, kadmiumärmeren Partieen, so erhält man einen feinen Staub, welcher neben hauptsächlich Zink und Zinkoxyd ungefähr 20 bis 30 % Kadmium enthält; dieser Metallstaub wird, gemengt mit Reduktionskohle, in thönernen Retorten erhitzt, und das übergehende Metall in eisernen, tutenförmigen Vorlagen aufgefangen, in welchen es sich infolge der plötzlichen Abkühlung wiederum als feiner Metallstaub absetzt. Letzterer besteht, wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht, hauptsächlich nur aus Kadmium und wenig Zink. Das erhaltene Produkt wird jetzt nochmals und zwar zur Erzielung höchster Reinheit mit Holzkohle, destilliert, das übergehende Metall aber in thönerne Vorlagen geleitet, in welchen es sich zu flüssigem, bis zu 99,5 % kadmiumhaltigem Metall verdichtet.

Eine mehrfache Destillation ist erforderlich, wenn man möglichst reines Kadmium gewinnen will. Das Destillieren in gusseisernen Retorten, welches auch geübt wird, gibt ein härteres, weil etwas Eisen enthaltendes Metall.

Was nun die bei den verschiedenen Ofensystemen gewonnenen Kondensationsprodukte selbst anbelangt, so scheiden sich dieselben in drei Sorten: in kondensiertes flüssiges Zink, welches in den Vorlagen gewonnen wird, in den in den Ballons niedergeschlagenen Zinkstaub und in die in den Flugstaubkanälen und -türmen abgesetzten oxydischen Produkte, welche bei Verbrennung der aus den Vorlagen tretenden Muffelgase auf manchen oberschlesischen Zinkhütten erzeugt werden.

Das Zink wird nicht rein erhalten, sondern legiert mit einigen in den Erzen vorhandenen Beimengungen, hauptsächlich mit Blei. Uebersteigt der Gehalt an fremden Metallen eine gewisse Grenze, dann ist das Zink für manche Zwecke (z. B. zur Fabrikation von Walzzink, von Messing) nicht verwertbar und muss durch Umschmelzen raffiniert werden. Dieser Prozess bewirkt aber nur die Abscheidung

Digitized by Google

eines Teiles des Bleies, alle anderen Verunreinigungen und ungefähr 1 % Blei haften dem Zink auch fernerhin noch an.

Rohzink hatte: I schlesisches (1871), II Bleiberger (1871), III Zink aus La Salle (1871), IV pennsylvanisches Zink, V Zink aus Sagor in Krain (1885):

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zink	97,471 %	98,054 %	99,378 %	99,982 %	99,281 %
Blei	2,393 „	1,563 „	0,503 „	— „	0,633 „
Eisen	0,136 „	0,101 „	0,041 „	0,018 „	0,032 „
Kadmium . . .	Spur	0,282 „	0,078 „	— „	0,054 „
Kupfer	— „	— „	— „	— „	Spur
Silber	— „	— „	— „	— „	Spur
Schwefel . . .	— „	— „	— „	— „	Spur
	100,000 %	100,000 %	100,000 %	100,000 %	100,000 %

Aus Blende allein (I) und aus Galmei allein (II) gewonnenes Rohzink der Paulshütte zu Schoppinitz in Oberschlesien war folgendermassen zusammengesetzt:

	I.	II.
Zink	98,588 %	98,452 %
Blei	1,326 „	1,493 „
Eisen	0,056 „	0,033 „
Kadmium	0,030 „	0,018 „
Arsen	Spuren	0,002 „
Silber	— „	0,002 „
	100,000 %	100,000 %

Zink desselben Werkes, welches aus einer Beschüttung von 75 % Galmei und 25 % Blende ausgebracht war, hatte nach zwei Untersuchungen:

	I.	II.
Zink	98,441 %	98,182 %
Blei	1,470 „	1,705 „
Kadmium . . .	0,056 „	0,056 „
Eisen	0,033 „	0,057 „
Arsen	Spur	Spur
	100,000 %	100,000 %

Die Paulshütte gehört zu denjenigen Werken, welche keine Ballons an die Vorlagen ansetzen, sondern die Retortengase zwischen den Vorlagen verbrennen und in Flugstaubkanäle und -türme ableiten. Zink von der Verhüttung solchen oxydischen Flugstaubs, dessen Zusammensetzung wir weiter unten kennen lernen werden, war reich an Blei und Kadmium, wie folgende Analysen zeigen:

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Zink . . .	97,243 %	98,143 %	97,530 %
Blei . . .	2,171 „	1,742 „	2,409 „
Eisen . . .	0,054 „	0,039 „	0,031 „
Kadmium .	0,532 „	0,076 „	0,030 „
Arsen . .	Geringe Spur	— „	— „
	100,000 %	100,000 %	100,000 %

Rohzink anderer oberschlesischer Werke (schlesisches Vereinszink) hatte:

	I.	II.
Zink	97,3340 %	98,3631 %
Blei	2,6140 „	1,5240 „
Eisen	0,0300 „	0,0995 „
Arsen	0,0014 „	0,0024 „
Kadmium . . .	0,0206 „	0,0110 „
	100,0000 %	100,0000 %

Nach E. Jensch war Rohzink der Rosamundehütte zu Morgenroth (Oberschlesien) folgendermassen zusammengesetzt (1886):

	I.	II.
Zink	98,123 %	98,296 %
Blei	1,853 „	1,672 „
Eisen	0,020 „	0,023 „
Kadmium	0,003 „	0,004 „
Arsen	— „	— „
Rückstand (Kohle) .	0,001 „	0,005 „
	100,000 %	100,000 %

Ferner enthielt nach Dr. Föhr Zink von Cilli in Untersteiermark:

Blei	0,320 %
Eisen	0,025 „

und Zink von Missouri:

Blei	0,0060 %
Eisen	0,2800 „
Kupfer	0,0010 „
Silicium . . .	0,1370 „
Arsen	0,0590 „
Schwefel . . .	0,0700 „
Kohle	0,0016 „

Durch das Raffinieren wird der Bleigehalt, wie schon erwähnt, bis auf durchschnittlich 1 % und zuweilen auch der Eisengehalt, dieser aber nur um ein sehr Geringes, herabgedrückt, und es sammelt sich

Digitized by Google

am Grunde des Metallbades im Raffinierofen eine Bleizinklegierung an, welche auf der Paulshütte

Zink	4,2400 %
Kadmium	Spuren
Eisen	0,0008 „
Blei	95,7592 „
	100,0000 %

enthielt.

Raffinierzink von Georgshütte (I) und von Giesches Erben (II) enthielt nach Schneider und Peterson im Jahre 1885 auf 100 Teile die folgenden Verunreinigungen:

	I.	II.
Blei	1,4483 %	1,1921 %
Eisen	0,0280 „	0,0238 „
Kupfer	0,0002 „	0,0002 „
Silber	0,0017 „	0,0007 „
Arsen	Spur	— „
Kadmium	0,0245 „	— „
Antimon	— „	Spur
Wismut	— „	Spur
Schwefel	Spur	Spur
	1,5027 %	1,2168 %

Anderweitige Bestimmungen von Raffinierzink der Paulshütte ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Zink	98,782 %	98,930 %	98,775 %	98,852 %
Blei	1,118 „	1,000 „	1,180 „	1,100 „
Kadmium	0,012 „	0,018 „	0,025 „	0,018 „
Eisen	0,024 „	0,030 „	0,020 „	0,030 „
Arsen	0,042 „	0,012 „	Spur	Spur
Antimon	0,022 „	— „	— „	— „
Thallium	— „	0,010 „	— „	— „
	100,000 %	100,000 %	100,000 %	100,000 %

Dr. Föhr gibt für Raffinierzink von Freiberg folgende Verunreinigungen an:

Blei	1,03 %
Eisen	0,04 „
Zinn	0,07 „
Arsen	Spur
	1,14 %

Digitized by Google

Das Raffinierzink der Lazyhütte hatte nur:

Blei	1,1240 %
Eisen	0,0240 „
Kadmium	0,0172 „
Arsen	0,0019 „
	1,1671 %

fremde Metalle (Rest: Zink), war also eine sehr gute Marke, ebenso das Raffinierzink der Beuthener Hütte bei Morgenroth (Oberschlesien), welches nach E. Jensch

	I.	II.
Zink	98,868 %	98,918 %
Blei	1,110 „	1,062 „
Eisen	0,020 „	0,017 „
Arsen	— „	— „
Kadmium	0,001 „	0,002 „
Rückstand (Kohle)	0,001 „	0,001 „
	100,000 %	100,000 %

enthielt.

Das Raffinieren bewirkt, wie wir sehen, die Bildung einer sehr konstanten Legierung von rund 99 % Zink und 1 % Blei. Diese Legierung entsteht sofort nach dem Einschmelzen. Denn ein 2 % Blei haltendes Rohzink hatte, nachdem es in einem neuen Raffinierofen eben niedergeschmolzen war, nur noch

1,161 % Blei

und dabei

0,024 % Eisen.

Das weitere Herabdrücken des Bleigehaltes ist durch wiederholtes Einschmelzen von bereits einmal raffiniertem Zink nicht zu erreichen. Raffinierzink mit 1,125 % Blei und 0,02 Eisen, welches einige Stunden lang in einem 52 cm tiefen Tiegel eingeschmolzen gehalten wurde, hatte nach entnommenen Proben in

45	cm	Höhe	über	dem	Tiegelboden	1,125	%	Blei,
39	„	„	„	„	„	1,123	„	„
31	„	„	„	„	„	1,121	„	„
22	„	„	„	„	„	1,119	„	„
14	„	„	„	„	„	1,125	„	„
8	„	„	„	„	„	1,124	„	„
0	„	„	„	„	„	1,120	„	„

Der Eisengehalt in allen Proben betrug rund 0,02 % mit geringen Verschiedenheiten in der dritten Dezimalstelle.

Der in den Ballons niedergeschlagene Zinkstaub, ein äusserst feines Gemenge von Metall- mit Metalloxydteilchen, ist sehr veränder-

Digitized by Google

lich zusammengesetzt. Nach Kosmann hatte Zinkstaub von Silesiahütte (Lipine in Oberschlesien):

Zink	84,463 %
Zinkoxyd	4,888 „
Kadmium	2,654 „
Blei	4,276 „
Eisenoxyd	0,903 „
Kalk	2,464 „
Magnesia	0,239 „
Rückstand und Kohle .	0,120 „
	100,007 %

Andere oberschlesische Zinkstaubsorten bestanden aus:

	I.	II.	III.
Zink	88,50 %	90,70 %	86,60 %
Zinkoxyd	7,40 „	3,90 „	7,70 „
Kadmiumoxyd	1,84 „	1,83 „	1,62 „
Blei	2,02 „	2,93 „	3,55 „
Eisenoxyd	0,06 „	0,10 „	0,09 „
Unlöslicher Rückstand (Sand)	— „	— „	0,35 „
	99,82 %	99,46 %	99,91 %

Herr Hütteninspektor Jensch zu Kunigundehütte verglich Zinkstaub von einfachen liegenden Ballons mit demjenigen, welcher an demselben Ofen in einem Ballonsystem von Unterballon und Oberballon mit auf- und absteigenden Armen (Fig. 10) niedergeschlagen worden war. Beide Arten Ballons hatten ungefähr dieselbe Gesamtoberfläche. Dabei stellte sich heraus, dass der in letzterem System gewonnene Zinkstaub bedeutend reicher an Metall und darum viel wertvoller war. Es hatte Zinkstaub des Ballonsystems nach Fig. 10 (I) und der liegenden Ballons (II) einen Gehalt an:

Zink	
I.	II.
93,25 %	90,18 %
97,17 „ | 96,49 „ /	89,20 „
96,97 „	89,08 „
95,48 „	90,48 „
93,54 „	91,80 „
95,48 „	87,77 „
94,64 „	89,55 „
95,20 „	88,62 „

Wurden die Retortengase über den Vorlagen verbrannt und in Kanälen abgeführt, so setzte sich Flugstaub mit folgender veränderlicher Zusammensetzung in ihnen ab (Paulshütte, Oberschlesien):

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Zinkoxyd	65,71 %	78,15 %	83,95 %
Kadmiumoxyd	7,11 „	2,09 „	1,68 „
Bleioxyd	3,70 „	4,29 „	3,96 „
Eisenoxyd	0,50 „	3,87 „	0,80 „
Glühverlust	20,42 „	6,56 „	8,71 „
Sand	1,98 „	3,45 „	1,16 „
	99,42 %	98,41 %	100,26 %

und nach späteren Untersuchungen:

	IV.	V.
Zinkoxyd	89,92 %	90,45 %
Bleioxyd	0,86 „	1,38 „
Kadmiumoxyd	3,21 „	2,76 „
Eisenoxyd	2,10 „	1,22 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,30 „	0,18 „
Kohlensäure	2,44 „	3,20 „
Unlösliches	0,55 „	0,42 „
	99,38 %	99,61 %

Kosmann, der denselben Flugstaub untersuchte, fand in ihm (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Bd. 31, 1883, p. 236):

Zinkoxyd	88,20 %	= 70,82 %	Zink
Kadmiumoxyd	1,46 „	= 1,27 „	Kadmium
Bleioxyd	4,44 „	= 4,12 „	Blei
Schwefelsäure (SO_3)	4,12 „		
Manganoxyduloxyd	0,05 „		
Rückstand aus Eisenoxyd	1,50 „		
	99,77 %		

Ein kleiner Teil dieses Flugstaubs wird zu Reduktionszwecken in Farbenfabriken verwendet, der grössere dagegen der Beschickung zurückgegeben und auf Zink verarbeitet.

Die aus den Retorten tretenden Metalldämpfe sind begleitet von einer neutralen Atmosphäre von Kohlenoxyd, vermengt mit wenig Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Einschlägige Untersuchungen sind nur von Professor Ferd. Fischer angestellt worden. Nach ihm hatten die Gase in belgischen Röhren:

	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Grubengas	Wasserstoff	Stickstoff
Kurz vor der Destillation	15,58 %	38,52 %	4,17 %	41,70 %	Spur
Bei Beginn der Destillation, obere Reihe	0,48 „	— „	— „	— „	— %
Destillation weiter fortgeschritten, obere Reihe	1,06 „	92,16 „	Spur	5,32 „	1,01 „
Desgl., untere Reihe	0,11 „	97,12 „	Spur	1,83 „	0,41 „
Desgl., untere Reihe	1,10 „	— „	— „	— „	— „
Destillation fast beendet	0,82 „	98,04 „	— „	0,72 „	Spur

Digitized by Google

Ferner bestanden zwei Gasproben aus Muffeln der Zinkhütte zu Münsterbusch (Stolberg bei Aachen) bei starker Destillation nach demselben Verfasser aus:

	I.	II.
Kohlensäure	0,09 %	0,11 %
Kohlenoxyd	95,36 „	97,42 „
Grubengas	Spur	— „
Wasserstoffgas	3,72 „	1,20 „
Stickstoff	0,61 „	0,92 „
	99,78 %	99,65 %

Die Gase waren vorher von ihren Metallbeimengungen befreit. Aus ihrem Gehalte an Kohlenoxyd ergibt sich ihre Gefährlichkeit, die noch wächst, wenn sich ihnen schwebende Metallteilchen beigesellen. Daher ist die Frage der besten Kondensation der Metalldämpfe und der Unschädlichmachung, bezw. der Nutzbarmachung der sie begleitenden Kohlenoxydatmosphäre nicht nur in wirtschaftlicher, sondern auch in gesundheitlicher Beziehung eine der wichtigsten des Zinkhüttenwesens. Ihre Lösung kann nur dann gelingen, wenn die Zahl der Retorten eines Zinkofens reduziert wird. Denn die vielen Retorten des schlesischen, des rheinisch-westfälischen und des belgischen Systemes lassen sich nur unvollkommen mit Absaugevorrichtungen verbinden. Dagegen sind, wie wir gesehen haben, die drei Retorten des Francisciofens bequem mit einer einzigen vertikalen Vorlage zu versehen und diese völlig gasdicht unter Zugwirkung zu stellen, so dass diesem System neben anderen Vorzügen auch in Bezug auf Metallverdichtung und Entfernung der giftigen Retortengase der beste Erfolg beschieden ist. —

Den Schwierigkeiten der hüttenmännischen Zinkgewinnung hat man durch die elektrolytische zu entgehen versucht, leider aber bisher ohne praktischen Erfolg, obwohl sich tüchtige Kräfte an dieser Arbeit beteiligten. Von den bei diesem Verfahren heranzuziehenden Zinklösungen kann ernstlich nur diejenige des schwefelsauren Zinks, welche einen Aufwand von 106 090 Kalorieen verlangt, in Betracht kommen, weil dieselbe direkt aus dem langsamen Anrösten von Zinkblenden und darauffolgendem Extrahieren des gebildeten Zinksulfates mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden kann. Die Herstellung einer billigen Lösung ist Bedingung, weil der übrige Prozess noch teuer genug zu stehen kommt.

Die nach dem Laugen erhaltene Lösung ist aber nicht rein, sondern enthält Verunreinigungen von Eisen, Kadmium, Arsen, Thal-

Digitized by Google

lium, Silber u. s. w., die sämtlich vor der Elektrolyse zu entfernen sind. Für diesen Reinigungsprozess hat Nahnsen zinkische Abfälle, Zinkstaub u. s. w. vorgeschlagen, was aber zu teuer wird. Annähernd gelingt die Ausscheidung der fremden Beimengungen durch den Zusatz von totgerösteter Blende, aber alles Eisenoxydul bleibt dennoch dabei in Lösung. Dasselbe wirkt störend und hat bis jetzt durch kein praktisches Mittel beseitigt werden können.

Hat man wirklich eine reine Zinklösung erhalten, dann leitet man sie in die Zersetzungsbottiche, welche mit Kathoden von reinem Zink und Anoden von Blei ausgestattet sind. Der Strom scheidet an der Kathode ein sehr reines Zink ab. An der Anode dagegen bildet sich Schwefelsäureanhydrid (SO_3), welches durch Wasser sofort in Schwefelsäure (H_2SO_4) verwandelt wird, und Sauerstoff. Die erzeugte Schwefelsäure löst nun Zinkoxyd aus den Erzen von neuem zu Zinkvitriol.

Zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Bades werden indifferente Salze, wie die schwefelsauren Salze des Natriums, Kaliums und Magnesiums, zugesetzt, falls sie nicht, wie z. B. das letztere, schon in ihm enthalten sind.

Der elektrolytische Prozess erfordert nun folgenden Kraftaufwand.

1 Ampère scheidet in 1 Stunde 1,213 g, in 24 Stunden also 29,112 g Zink aus. Um eine mittlere Anlage, welche die Gewinnung von 10000 kg Zink in 24 Stunden ins Auge fasst, zu betreiben, sind also 343000 Ampères erforderlich, und die zugehörige Arbeit berechnet sich auf $343000 \times 2{,}29 = 783180$ Volt-Ampères. Eine Pferdekraft ist = 736 Volt-Ampères (theoretisch). Da die Maschinenfabriken für eine Leistung von 600 bis 680 Volt-Ampères pro Pferdekraft garantieren, sind zur Gewinnung von 10000 kg Zink erforderlich:

$$\frac{783180}{736} = 1064 \text{ theoretische Pferdekräfte}$$

oder

$$\frac{783180}{650} = 1205 \text{ praktische Pferdekräfte.}$$

Hinzuzurechnen ist noch ein weiterer Kraftaufwand für Polarisation und sekundäre Bildungen (Wasserstoff, Zinkwasserstoff, zu dessen Beseitigung Siemens und Halske freie Halogene oder organische Halogenwasserstoffverbindungen in geringen Mengen zusetzen, D.R.P. Nr. 66592) erforderlich. Wir müssen also mindestens einen Gesamtaufwand von 1500 praktischen Pferdekräften annehmen, für welchen wir folgenden Kohlenverbrauch berechnen.

Digitized by Google

Eine Stundenpferdekraft erfordert bei besten Maschinen 2 kg Kohle, folglich benötigen 1500 × 24 Stundenpferdekräfte 72000 kg Kohle, was auf 100 kg Zink 720 kg Kohle ausmacht und allerdings einen geringeren Kohlenbedarf bedeutet, als ihn die oberschlesischen Zinkhütten haben, den Kohlenbedarf des rheinisch-westfälischen und belgischen Ofensystems aber übersteigt.

Der Betrieb ist also ein teurer. Ferner sind die Anlagekosten erheblich höher. Sie übertreffen diejenigen einer gleichwertigen Hüttenanlage nach Schätzung um mehr als das Dreifache und erfordern hohe Abschreibungen auf Bädereinrichtungen, Leitungen und Maschinenanlagen.

Die elektrische Zinkgewinnung bietet den Vorteil, dass sie Metallverluste, wie sie die Verhüttung mit sich bringt, bis auf geringe Mengen vermeidet und somit ein besseres Ausbringen gewährt. Sie ist ferner in sanitärer Hinsicht ungleich günstiger gestellt als das bisherige Zinkhüttenwesen mit thönernen Retorten, welches mit Staub, Rauch und giftigen Gasen zu kämpfen hat. Das gewonnene Zink ist sehr rein; es enthält nur $^1/_{1000}$ Verunreinigungen und wird besser bezahlt als hüttenmännisch gewonnenes Zink. Bei grösserer Gewinnung elektrolytischen Zinks würde der bessere Preis schnell sinken, weil der Verbrauch von so reinem Zink beschränkt ist.

Ein Uebelstand beim elektrischen Verfahren ist der Umstand, dass aus Gründen, die noch nicht klargelegt sind, an der Kathode nicht festes, sondern meist schwammförmiges Zink abgeschieden wird, welches in dieser Form nicht verwertbar ist. Nach Ansicht verschiedener Forscher (Dinglers Journal 1893, S. 288 ff.) sollen die Ursachen der stets von Wasserstoffentwickelung begleiteten Schwammbildung in Beziehung stehen zu

1. den angewandten Stromdichten. Stromdichten von 6,64 A/m² geben in schwach sauren und neutralen Lösungen Wasserstoffentwickelung und Schwamm, Stromdichten von 154 A/m² festes Zink und keine Wasserstoffentwickelung;

2. den Verunreinigungen der Bäder durch andere Metalle. Die fremden Metalle beeinflussen den Zinkniederschlag so, dass bei einem Verhältnis von annähernd 10000 : 1 kein Einfluss, bei 2000 : 1 Gasentwickelung, bei 1000 : 1 Warzenbildung und bei 333 : 1 Schwamm eintritt;

3. dem bei der Elektrolyse stets in kleinen Mengen auftretenden gasförmigen Zinkwasserstoff.

Aus 2. geht hervor, dass die Herstellung so reiner Laugen, wie

Digitized by Google

sie der Prozess verlangt, sehr teuer zu stehen kommt. Ferner hält es schwer, die Konzentration der Bäder konstant zu erhalten, wie das für einen regelmässigen Betrieb unerlässlich ist. Die gebildete freie Schwefelsäure, die den Widerstand im Bade ändert, muss sofort zur Aufnahme weiteren Zinkoxyds nach dem Erzlösebottich abgeführt werden.

Die im Bottich bereitete frische Lösung darf nicht ohne weiteres in die Zersetzungszellen übergeleitet werden, sondern muss erst umständlich von den schädlichen Beimengungen befreit werden, man erhält also keinen kontinuierlichen Betrieb, sondern muss stets einen grossen Posten fertiger Zinkvitriollösung in Vorrat halten. Zur Controlierung des Prozesses sind eine Unzahl Analysen erforderlich.

Die von Georg Nahnsen (Dinglers Polytechnisches Journal Bd. 281, H. 4, p. 81) gebrachten Mitteilungen über Kühlung der Bäder zu dem Zwecke, das Zink als festes, nicht schwammförmiges zu erhalten, haben sich als irrig erwiesen. Die dort erwähnte Versuchsreihe ist von Siemens und Halske wiederholt worden, aber ohne Erfolg. Im Gegenteil war die Erwärmung der Bäder von günstiger Wirkung.

Kleine Mengen organischer Säuren befördern die Dichte des Zinkniederschlags. Ihrer Verwendung im grossen steht aber ihr hoher Preis entgegen.

An Stelle des Zinksulfats ist auch das Zinkchlorid als Elektrolyt vorgeschlagen. Man hofft, dass das an der Anode sich ausscheidende Chlor als wertvolles Produkt einen Teil der Kosten des Prozesses bezahlen wird. Indessen hat doch die Herstellung von Zinkchlorid ihre Schwierigkeiten. Seine Gewinnung durch chlorierendes Rösten ist bei der Flüchtigkeit des Zinkchlorids umständlich. Es bleibt also nur Lösung von Zinkoxyd und oxydischen Zinkerzen in Salzsäure übrig. Die Salzsäure steht aber hoch im Preise.

R. Lorenz will geschmolzenes Zinkchlorid der Elektrolyse unterwerfen (D.R.P. Nr. 82125). Indessen bedenkt er nicht die hohen Kosten des Eindampfens von Chlorzink bis zur völligen Wasseraustreibung und hat auch noch keinen haltbaren Ofen für den Prozess gefunden.

Zu erwähnen ist endlich ein Verfahren von Lange und Kosmann (D.R.P. Nr. 57761), aus Sulfitlösungen gleichzeitig metallisches Zink und Schwefelsäure zu gewinnen. Man bringt die mit Wasser gemischten gerösteten Zinkerze in eine rotierende Trommel und leitet in sie frische Röstgase hinein, um die Bildung von Zinksulfit herbei-

Digitized by Google

zuführen. Die Lösung wird abgezogen und elektrolysiert, wobei sich einesteils Zink, anderenteils Sauerstoff abscheidet, welch letzterer die vorhandene Schwefligsäure in Schwefelsäure überführt. Nach Beendigung der Elektrolyse trennt man durch Abziehen die Schwefelsäurelösung vom Zink. —

Die Produktion der Zinkhütten betrug nach Berichten von R. Merton u. Comp., London, in englischen Tons (1016 kg):

	1886	1887	1888	1889
Rheinland und Belgien	129 000	130 995	133 245	134 648
Schlesien	81 630	81 375	83 375	85 483
Grossbritannien	20 780	19 339	26 783	30 806
Frankreich und Spanien	13 305	16 028	16 140	16 785
Polen	4 145	3 580	3 785	3 026
Oesterreich	3 760	5 338	4 977	6 330
Vereinigte Staaten	36 000	45 530	50 000	52 812
	288 510	302 185	318 305	329 890

	1890	1891
Rheinland und Belgien	137 630	139 695
Schlesien	87 475	87 080
Grossbritannien	29 145	29 410
Frankreich und Spanien	18 240	18 360
Polen	3 620	3 760
Oesterreich	7 135	6 440
Vereinigte Staaten	60 020	71 756
	343 265	356 501

	1892	1893
Deutschland	139 938	143 200
Belgien	95 027	95 700
Grossbritannien	29 047	23 300
Frankreich	13 131	22 400
Spanien	5 626	6 000
Oesterreich	5 100	5 900
Polen	4 300	?
Vereinigte Staaten	78 892	71 500
Australien	270	?
	371 331	

Die Zinkproduktion der Erde ist also seit 1886 gewaltig im Steigen begriffen. Sie ist bis 1892 um 82 821 t, d. i. um 22,4 %, gewachsen.

Von den westdeutschen Zinkhütten fabrizierten

	1893	1894
die Rheinisch-Nassauische Gesellschaft	8 327 t	8 290 t
die Stolberger Gesellschaft	15 364 „	15 444 „

Zink und

Digitized by Google

	1893	1894
erstere . . .	792 t	689 t
letztere . . .	487 „	509 „

Zinkgrau.

Nach der Statistik des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins für 1894 wurden in Oberschlesien, dem wichtigsten Zinklande, gewonnen:

	Zink	Kadmium	Blei
1889 . . .	87 767 t	5 138 t	815 t
1890 . . .	89 539 „	4 158 „	836 „
1891 . . .	89 195 „	2 840 „	772 „
1892 . . .	89 894 „	3 200 „	716 „
1893 . . .	92 490 „	5 285 „	769 „
1894 . . .	93 242 „	5 952 „	690 „

aus:

	Galmei	Zinkblende	Ofenbruch u. Zinkschwamm		
1889 . .	402 817 t	163 081 t	948 t	10 972 t	Zinkasche, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinkabfälle.
1890 . .	380 680 „	180 915 „	1 125 „	12 262 „	
1891 . .	297 260 „	186 698 „	894 „	10 678 „	
1892 . .	287 990 „	188 685 „	2 022 „	10 478 „	
1893 . .	294 910 „	203 840 „	1 231 „	8 020 „	
1894 . .	296 876 „	203 302 „	1 136 „	8 184 „	

Demnach betrug das Ausbringen:

1889 . .	15,04 %	1892 . .	15,91 %
1890 . .	15,43 „	1893 . .	15,79 „
1891 . .	15,56 „	1894 . .	15,90 „

des verhütteten Erzes, während die Hütten Rheinland-Westfalens und Belgiens mit einem Ausbringen von durchschnittlich 40 % arbeiten.

Die obigen Produkte der Zinkhütten Oberschlesiens hatten einen Wert in Mark von

	Rohzink	Kadmium	Blei
1889	31 253 367	19 503	217 723
1890	39 193 369	14 610	201 126
1891	39 178 479	10 067	179 354
1892	34 588 357	11 400	135 384
1893	29 779 113	21 844	142 174
1894	26 302 838	24 742	111 609

In Oberschlesien waren im Jahre 1894: 440 gewöhnliche Zinköfen und 58 Siemensöfen im Betriebe. Diese enthielten zusammen 18664 Retorten. Im Jahre

Digitized by Google

1889	waren	18 193	Retorten
1890	„	18 124	„
1891	„	17 680	„
1892	„	17 960	„
1893	„	18 506	„

im Betriebe.

Der Retortenverbrauch belief sich

1889	auf	149 385	Stück	1892	auf	156 147	Stück
1890	„	149 665	„	1893	„	170 350	„
1891	„	159 285	„	1894	„	170 941	„

so dass jede Retorte im Jahre

1889	. . .	8,21mal	
1890	. . .	8,25	„
1891	. . .	9,01	„
1892	. . .	8,69mal	
1893	. . .	9,21	„
1894	. . .	9,16	„

ausgewechselt wurde.

Die Zahl der oberschlesischen Zinkhüttenarbeiter betrug im Jahre 1894:

5627	männliche	Arbeiter,
1687	weibliche	„
zusammen 7314		Arbeiter,

deren Löhne die Summe von 4 983 997 M. ausmachten.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Kürzlich wurde vollendet:

HANDBUCH

der

ANORGANISCHEN CHEMIE.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Prof. Dr. von Buchka, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Drei Bände. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	**Mark 20.—**	**Band II²**	**Mark 25.—**
„ II¹	**„ 18.—**	**„ III**	**„ 25.—**

Ergänzungsband:

Buchka, Prof. Dr. K. von, Physikal.-chemische Tabellen

der anorganischen Chemie. gr. 8. 1895. geh. **M. 10.—**

Die **Vollendung eines so umfassenden und gründlichen Werkes innerhalb eines Zeitraumes von zwei Jahren muss als eine Leistung, wie sie in der chemischen Literatur kaum noch einmal auftritt, anerkannt werden.** Es ergibt sich hieraus für die Benutzung des Werkes der Vortheil, dass es, wie gegenwärtig kein anderes, ein **vollständiges Bild des augenblicklichen Standes der anorganischen Chemie** darbietet.

Die glänzende Aufnahme, welche das grosse Unternehmen in der gesammten Fachpresse gefunden hat, ist ein Beweis, dass Herausgeber und Mitarbeiter ihre Aufgabe nach jeder Richtung hin vortrefflich gelöst haben. **Gründlichkeit und praktische Richtung, Genauigkeit und Vollständigkeit, Kürze und Präcision, sowie klare Darstellung sind die Vorzüge,** welche in allen Fachblättern immer wiederholt lobend hervorgehoben werden. *„Die Diction in den uns vorliegenden beiden Bänden ist geradezu bewunderungswürdig präcis und klar"* — sagt die Pharmaceut. Wochenschrift 1893, Nr. 46.

Das Handbuch ist aber auch weitaus das billigste, da es an **Reichthum** der Angaben nur mit den grössten Werken der chemischen **Literatur** verglichen werden kann und hinter diesen im Preise weit zurück**steht.** Vielen Lesern wird eine hier zum ersten Mal gebotene synchronistische **Zusammenstellung** der chemischen Journale willkommen sein, welche die **Benutzung** der chemischen Literatur ganz wesentlich erleichtert.

Digitized by Google

Das Buch entspricht also nach Anlage und Bearbeitung am ehesten Beilstein's Handbuch der organischen Chemie und kann zur schnellen Orientirung auf dem Arbeitsfelde der anorganischen Chemie unbedingt empfohlen werden. **Chemiker-Ztg. 1893, Nr. 59.**

Hiernach erscheint dem Referenten das Dammer'sche Lehrbuch ohne Zweifel als sehr werthvoll für denjenigen, welcher wissenschaftlich arbeitet. Die einzelnen Abschnitte sind ganz vorzüglich und gewissenhaft abgefasst. **Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. V, 1. Heft.**

Wegen seiner Ausführlichkeit und Gründlichkeit der Bearbeitung kann das Buch nur warm empfohlen werden. **Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 3, Bd. 42.**

Schon allein hierin (in der raschen Vollendung) liegt ein grosser Vorzug des Werkes begründet, welches, wie aus einem Gusse bearbeitet, ein Gesammtbild aller Forschungen auf dem Gebiete, der anorganischen Chemie bis zur heutigen Zeit darbietet, wie kein anderes. **Chemisches Centralblatt 1894.**

Das Buch kommt dem Bedürfniss nach einem wissenschaftlichen Nachschlagewerk in der anorganischen Chemie, das dem heutigen Stande der Wissenschaft entspricht, voll und ganz entgegen. **Zeitschr. für phys. u. chem. Unterricht.**

Wenn die Lieferung der beiden fehlenden Bände so schnell erfolgt, als es in Aussicht gestellt wird, so wird sich das Werk bei dem anerkannten Verlangen, das danach besteht, und bei seiner Gediegenheit in den Kreisen der Anorganiker bald eben so viele Freunde erwerben, wie das von Beilstein in denen der Organiker. **Chemisch-techn. Repertorium 1892, I., 2.**

Wir können hier nochmals die knappe Darstellung bei grosser Fülle des gebotenen Materials und der Quellennachweise hervorheben. Das Werk ist ein vortreffliches Nachschlagebuch. **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch 1894.**

Im Dammer'schen Handbuch dürfen wir sonach ein schönes und vollständiges Werk begrüssen, und kann ihm somit eine ausgedehnte Verbreitung gewiss prognosticirt werden. **Oesterr. Chemiker- und Techniker-Ztg. 1892, Nr. 17.**

So viel können wir schon jetzt sagen: dass es ein ausserordentlich brauchbares Hilfsmittel für den Chemiker darstellt, dem es so manches zeitraubende Suchen in Zeitschriften und Handbüchern ersparen wird. **Jahresrundschau über die chem. Industrie 1893.**

Wir werden beim weiteren Erscheinen dieses vortrefflichen Werkes nochmals darauf zurückkommen. **Chemisch-techn. Notizen 1892, Nr. 21.**

Ein ausgezeichnetes, eine eminente Arbeitsleistung darstellendes Werk. **Krit. Vierteljahrsschr. für Berg- u. Hüttenmänn. Litteratur 1892, VIII.**

Der Herausgeber ist ein bewährter und als solcher längst bekannter Redacteur von Handbüchern. Wie alle von ihm unternommenen Arbeiten trägt auch die vorliegende den Stempel der Ordnung, Gewissenhaftigkeit und Tüchtigkeit. Das Handbuch der anorganischen Chemie ist daher dem Chemiker und Naturforscher überhaupt eine wichtige und verlässliche Fundgrube. **Naturw. Wochenschr. 1894, Nr. 4.**

Dies grosse Werk ist im besten Sinne ein „Standard work"; seine Benutzung wird durch die Uebersichtlichkeit der Anordnung und den schönen Druck sehr erleichtert. Es wird dem Chemiker ebenso unentbehrlich werden wie Beilstein's Organische Chemie. **Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch.**

Der jetzt vorliegende erste Theil des zweiten Bandes ist in der That ebenso wie die bisher erschienenen Bände ein vorzügliches Handbuch und ein werthvolles Hülfsmittel für denjenigen, der auf anorganisch-chemischem Gebiete wissenschaftlich arbeitet. **Zeitschrift für anorgan. Chemie, VII, 3.**

Der Schlussband dieses Werkes ist erschienen und bestätigt wieder in erfreulicher Weise das mehrfach an dieser Stelle Behauptete, dass nämlich kein anderes Handbuch der anorganischen Chemie bezüglich der Vollständigkeit, der Zuverlässigkeit und der zweckmässigen Art der Darstellung mit diesem zu rivalisiren vermag. **Deutsche Chemiker-Zeitung, Seite 238.**

Es ist in der That ein Werk geboten worden, das in sehr knapper Form und bei einer durch die Sache gebotenen Beschränkung alles enthält, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist. — In chemischen Laboratorien und chemischen Bibliotheken ist das Werk unentbehrlich. **Naturw. Wochenschr. 1895, Nr. 14.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs, Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *3. Heft.

DIE ENTWICKELUNG

DER

Elektrochemischen Industrie.

VON

Dr. FELIX OETTEL.

MIT 10 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Handbuch der Elektrochemie

von

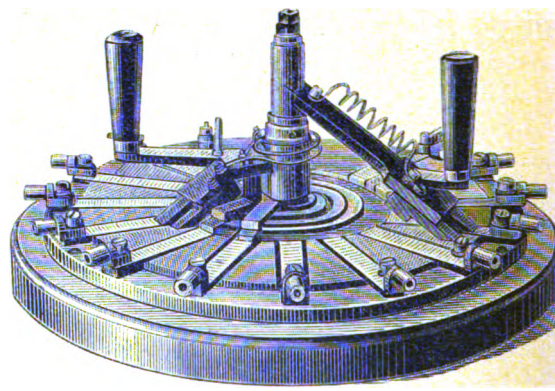
Dr. FELIX B. AHRENS,

a. o. Professor an der Universität Breslau.

Mit 281 in den Text gedruckten Abbildungen.

gr. 8. 1896. geh. Preis M. 13.—

Das vorliegende Werk stellt sich die Aufgabe, ein Lehr- und Nachschlagebuch zu sein für alle, die sich mit Elektrochemie beschäftigen wollen. Es gibt daher in einem ersten Teile zunächst Auskunft über die Quellen, welche dem Chemiker, sei es im Laboratorium, sei es im Grossbetriebe, zur Erzeugung von elektrischer Kraft zu Gebote stehen, indem es die wichtigsten Primärelemente, die Thermoketten, die Dynamomaschinen, die Accumulatoren in den Kreis der Betrachtung zieht. Stets ist dabei das Prinzip beobachtet worden, die allmähliche Vervollkommnung der Apparate von ihren Anfängen bis auf den heutigen Tag in Uebereinstimmung mit der fortschreitenden wissenschaftlichen Erkenntnis darzustellen, um so das Interesse des Lesers dauernd zu fesseln.



An die elektrischen Kraftquellen reihen sich die elektrischen Masseinheiten und die Methoden ihrer Messung; die wichtigsten Gesetze und ihre Anwendungen sowie die zum Verständnisse elektrochemischer Vorgänge notwendigsten Theorieen. Ein Kapitel über Schaltungen schliesst den ersten Teil.

Es konnte dem Verfasser nicht daran liegen, die einzelnen hier angedeuteten Teile in erschöpfender Vollständigkeit auszubauen. Dafür sind die zahlreichen vortrefflichen Handbücher über Elektrotechnik, die neuen Werke über Elektrochemie von Ostwald, Jahn, Leblanc etc., die „Sekundärelemente" von Schoop u. s. f. da; der Wunsch des Verfassers war es vielmehr nur, dem Chemiker das wissenschaftliche Rüstzeug zu geben, dessen er für elektrochemische Arbeiten unbedingt bedarf.

Der zweite Teil des Handbuches behandelt die angewandte Elektrochemie. Derselbe bietet zunächst einen kurzen, aber in allem Bedeutsameren doch vollständigen geschichtlichen Ueberblick; da zur Bearbeitung desselben die gesamten Originalarbeiten durchgesehen sind, welche seit der Anwendung des elektrischen Stromes auf chemische Reaktionen veröffentlicht sind, so findet sich in denselben auch manches, was in Vergessenheit geraten ist, bei dem jetzigen Aufblühen der Elektrochemie aber doch vielleicht zu erneuten Versuchen anregen dürfte.

Der zweite Abschnitt behandelt die elektrolytische Analyse; in demselben sind von den zahlreichen bekannten Methoden zur Fällung und Trennung von Elementen nur solche wiedergegeben, die in exakter Weise ihre Angaben über Stromdichte, Spannung etc. in Ampère und Volt etc. machen; alle andern aber, die mit der Anzahl von Elementen, von Kubikcentimetern Knallgas u. dgl. arbeiten, sind übergangen worden.

Es folgt der Analyse die elektrolytische, anorganische Chemie, in der alle Elemente — nach dem periodischen Systeme geordnet — und ihre Verbindungen, welche mit Hilfe des elektrischen Stromes hergestellt werden können, besprochen sind; es sind ausschliesslich die elektrolytischen Darstellungsmethoden aufgeführt. Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen wurden als im allgemeinen bekannt vorausgesetzt, und dieselben nur da, wo die auf elektrolytischem Wege gewonnenen gegen die früher auf andre Weise dargestellten erhebliche Abweichungen zeigten, wiedergegeben. Während bei der Mehrzahl der anorganischen Körper die Zahl der bekannten Abscheidungs- bezw. Bildungsweisen beschränkt ist, ist dieselbe bei einigen, die für die industrielle Gewinnung z. Z. am meisten in Frage kommen, ausserordentlich gross, und die Lösung der betreffenden Probleme ist nicht immer eine glückliche. So konnte davon nur eine beschränkte Anzahl ausgewählt werden; die älteren Methoden, die heute meistens keine Bedeutung mehr haben, sind nicht berücksichtigt worden.

Die organische Elektrochemie ist in gewöhnlicher Weise in Fett- und aromatische Körper und nach dem Kohlenstoffgehalte in Gruppen systematisch geordnet; die organischen Farbstoffe, die, soweit bekannt geworden, mit Hilfe der Elektrizität hergestellt werden können, erwiesen sich für eine Einordnung in das System z. Z. noch nicht geeignet.

Als Anhang sind schliesslich noch einige Verwendungen des elektrischen Stromes in einigen Industrieen, wie bei der Rübenzuckerfabrikation, den Gärungsgewerben, in der Gerberei, besprochen worden.

So hofft das Werk, welches mit vielen Abbildungen im Texte und sorgfältigen Litteraturangaben versehen ist, als geeigneter Führer durch das Gebiet der Elektrochemie sich zu erweisen.

Digitized by Google

Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie.

Von

Dr. Felix Oettel.

Mit 10 Abbildungen.

Die Elektrochemie hat sich in den letzten Jahrzehnten einer ausserordentlichen Entwickelung zu erfreuen gehabt. Die Theorie ist derartig ausgebildet worden, dass bereits eine Anzahl Probleme der mathematischen Rechnung zugänglich gemacht sind; die praktischen Anwendungen haben sich so vermehrt, dass die Elektrolyse zur Zeit nicht nur ein wichtiges Hilfsmittel in der chemischen Technik geworden ist, sondern geradezu neue Industriezweige geschaffen hat. Das allmähliche Eingreifen der Elektrolyse in die chemische Technik und Metallurgie, ihre gegenwärtige Bedeutung und voraussichtliche Entwickelung in grossen Zügen zu schildern, ist der Zweck dieser Zeilen.

Die ältesten Anwendungen der Elektrolyse stammen aus den 30er Jahren. Jacobi beobachtete, dass sich aus Kupfervitriollösungen durch Batteriestrom — eine andere Elektricitätsquelle kannte man damals noch nicht — das Kupfer in dichter zusammenhängender Form niederschlagen und als getreuer Abdruck von der Unterlage wieder ablösen lasse. Dies war der Anfang zur Galvanoplastik und Galvanostegie, zwei Industriezweigen, die heute eine ziemliche Bedeutung erlangt haben. Für den Buchdruck ist die Galvanoplastik besonders wichtig geworden. Während früher die als Illustration dienenden wertvollen Holzschnitte direkt zum Druck verwendet wurden, werden sie jetzt wohl ausnahmslos galvanoplastisch vervielfältigt, und zum Druck benutzt man nur diese sogenannten „Galvanos".

Digitized by Google

Allmählich ist man dazu übergegangen, auch ganze Gegenstände galvanoplastisch aus Kupfer herzustellen. Nach dem Verfahren von Elmore, welches in Leeds, in Dives bei Le Havre und in Schladern an der Sieg in Ausübung ist, stellt man elektrolytisch nahtlose Kupferrohre her, und zwar ist die englische Fabrik auf eine Wochenproduktion von 120 t, die französische auf eine solche von von 200 t und die deutsche endlich von 35 t Kupfer bemessen; die letztere hat zum Treiben der Dynamos eine Wasserkraft von rund 1000 Pferdestärken zur Verfügung. Für das Elmore-Verfahren geht man von einem Rohkupfer von 94 bis 96 % Reingehalt aus; dieses wird in Flammöfen von 4 bis 5 t Fassung eingeschmolzen und in flüssigem Zustande in ein unmittelbar vor dem Stichloche angebrachtes grosses, bis zum Rande mit Wasser gefülltes Gefäss abgelassen und dadurch gekörnt. So kommt es in ausgepichte Holzbottiche von 4 bis 7 m Länge und 1 bis 2 m Breite, dass es am Boden eines jeden Bottichs eine Schicht von 20 cm Höhe bildet; darauf gibt man eine ca. 3 % Schwefelsäure haltende Kupferlösung. Ein 3 cm über den Kupfergranalien in Glaslagern ruhender eiserner oder besser kupferner Cylinder (Dorn) wird in ständige Umdrehung versetzt. Die Kupfergranalien werden mit dem positiven Pole der Dynamomaschine verbunden und bilden die Anode, während der umlaufende Cylinder, mit dem negativen Pole durch Schleifbürsten, die auf den Dornkopf gesetzt sind, verbunden, als Kathode dient. Die Bottiche sind in langen Doppelreihen hintereinander geschaltet, so dass der Strom bei der Anode des ersten Bottichs eintritt, in den Dorn übergeht, von dort durch die Schleifbürsten zur Anode des zweiten Bottichs u. s. f., endlich zur Maschine zurückkehrt.

Damit das elektrolytisch ausgeschiedene Kupfer nicht krystallinisch wird, sondern duktil bleibt und eine glatte Oberfläche bekommt, gleitet auf dem entstehenden Rohre kontinuierlich ein prismatisches Achatstück als Polierstahl hin und her.

Das Elmore-Verfahren gestattet die Anwendung einer Stromdichte von 600 Amp. pro Quadratmeter. Da sämtliche Bäder hintereinander geschaltet sind, so bedingt gleiche Stromstärke auch überall gleiche Kathodenfläche; das wird dadurch erreicht, dass von kleinen Röhren 2 bis 4 Stück in einen Bottich gelagert oder entsprechende Nebenschlüsse eingeschaltet werden.

Die mittlere Stromstärke in einer Reihe von 40 hintereinander geschalteten Bottichen beträgt ca. 800 Amp. und die notwendige Spannung 40 bis 50 Volt.

Digitized by Google

Nachdem der Kupferniederschlag auf der Walze die gewünschte Dicke erreicht hat, wird der betreffende Bottich aus dem Stromkreise ausgeschaltet und die Lösung in einen tieferliegenden Behälter abgelassen, in dem sich alle nicht in Lösung gegangenen Bestandteile des Anodenrohkupfers, namentlich auch Gold und Silber, als Schlamm ansammeln.

Gelingt der galvanische Ueberzug von Kupfer, so liegt es nahe, auch Ueberzüge von anderen Metallen, besonders den Edelmetallen, herzustellen. Man arbeitet in der Weise, dass man eine für den Zweck geeignete Metalllösung als „Bad" benutzt und das niederzuschlagende Metall mit dem positiven, den zu überziehenden Gegenstand mit dem negativen Pol einer Elektricitätsquelle, gewöhnlich einer Dynamomaschine, verbindet. Ganz beträchtliche Mengen Gold und Silber werden jährlich für diese Zwecke verbraucht. Man kann einerseits nicht leugnen, dass es vielfach unnötig ist, Gegenstände massiv aus Edelmetall herzustellen, und dass ein Gegenstand, welcher mit einer soliden Schicht von Edelmetall überzogen ist, den gleichen Zweck mit geringeren Kosten verrichtet, doch muss man andererseits leider zugeben, dass in dem Bestreben, den Preis möglichst niedrig zu stellen, oft weit über das Ziel hinausgeschossen worden ist und Artikel in den Handel kommen, welche infolge ihres verschwindend dünnen Ueberzugs ihrem Besitzer nur Verdruss bereiten. Das Gleiche lässt sich von der mit Recht in Aufnahme gekommenen Vernickelung sagen. Das Nickel ist ein gegen die Atmosphärilien sehr beständiges Metall, ein solid vernickelter eiserner Gegenstand ist auf lange Zeit vor dem Rosten geschützt. Die schöne und beständige weisse Farbe des Nickels hat Veranlassung gegeben, dieses Metall auch zu dekorativen Zwecken auf anderen Metallen niederzuschlagen. In grossen Mengen werden Zinkbleche und Messingbleche vernickelt, um zu Beschlägen und allerhand Bijouterieartikeln zu dienen. Sehr zu beklagen ist die Vernickelung von Messing bei Gebrauchsgegenständen, welche der Abnutzung sehr ausgesetzt sind: der bald zum Vorschein kommende gelbe Untergrund macht einen höchst unangenehmen Eindruck und ist im stande, die Vernickelung überhaupt in Misskredit zu bringen.

Ein wesentlich grösseres Interesse haben für den Chemiker die Versuche, die Elektrolyse in der Metallurgie zu verwenden. Die ersten darauf hinzielenden Bemühungen rühren von Becquerel her, welcher 1836 in Grenelle bei Paris die direkte Gewinnung von Silber, Kupfer und Blei aus den Erzen zu erzielen suchte. Die Versuche

Digitized by Google

wurden in einem Massstab unternommen, den man bereits als Betrieb bezeichnen kann. Das Verfahren scheiterte an den hohen Kosten. Die elektrischen Maschinen waren damals noch nicht erfunden, der Strom musste vielmehr galvanischen Batterieen entnommen werden und kam natürlich infolgedessen so teuer zu stehen, dass an eine gewinnbringende Verwendung desselben nicht zu denken war. Manche von Becquerels Ideen sind später wieder aufgenommen worden.

Die technische Anwendung der Elektrolyse wurde erst möglich durch Erfindung der magnetelektrischen und besonders der dynamoelektrischen Maschinen. Die ersten Erfolge finden wir abermals beim Kupfer. Auf dem alten feurig-flüssigen Wege der Kupferraffination erreicht man das Ziel, ein hochreines Kupfer herzustellen, nicht vollkommen und hat ausserdem mit namhaften Kupferverlusten zu rechnen. Die aus der Galvanoplastik bekannte Thatsache, dass man unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen im stande ist, aus einer unreinen Kupferlösung nur reines Kupfer niederzuschlagen unter Zurücklassung der Verunreinigungen, führte zu einem Verfahren, das Kupfer auf elektrolytischem Wege zu raffinieren. In eine angesäuerte Lösung von Kupfervitriol hängt man abwechselnd Platten von Rohkupfer und dünne Bleche von reinem Kupfer ein. Verbindet man nun die Rohkupferplatten mit dem positiven, die Bleche mit dem negativen Pole der Dynamomaschine, so scheidet sich auf den letzteren chemisch reines Kupfer ab, während dafür von dem als Anode dienenden Rohkupfer ein gleicher Betrag sich auflöst. Die als Kathoden angewandten Reinkupferbleche, die sogenannten „Mutterbleche", macht man sich im Betrieb selbst, indem man das Kupfer auf gewalzte Bleche niederschlägt, welche mit einer verschwindend dünnen Schicht Paraffin überzogen sind. Hat der Niederschlag die Stärke von einigen Zehntel Millimetern erreicht, so lässt er sich als zusammenhängendes — wenn auch stark poröses — Blech ablösen. Ein auf diese Weise hergestelltes Mutterblech besteht natürlich aus dem gleichen Material wie die später darauf niedergeschlagene Platte und braucht schliesslich nicht herausgelöst zu werden. Zerschlägt man eine Elektrolytkupferplatte, so erkennt man stets in der Mitte das Mutterblech, darauf lagert sich zu beiden Seiten der Niederschlag mit einer in senkrechter Richtung zum Mutterblech strahligen Struktur. Jede Unterbrechung des Prozesses, wenn sie auch nur Bruchteile einer Stunde betrug, äussert sich durch eine Störung in der Gleichmässigkeit des Niederschlags: auf der Bruchfläche zeigt sich dann eine Schichtenbildung parallel zur Fläche des Mutterbleches. Man kann bei einiger Uebung

Digitized by Google

dem Elektrolytkupfer bereits äusserlich seine mehr oder weniger grosse Reinheit ansehen: das beste Produkt zeigt eine nur wenig genarbte Oberfläche und eine gleichmässige hellrote Farbe auf dem Bruch. Stark traubiges Kupfer oder solches mit dunklen Zeichnungen auf dem Bruch (ähnlich wie Bandachat) ist stets weniger rein. Die dunklen Zeichnungen sind geradezu Schichten von niedergeschlagenem Arsen; in den Hohlräumen zwischen den einzelnen Knollen hat keine Laugenzirkulation stattgefunden, infolgedessen können hier allerhand fremde Metalle niedergeschlagen worden sein.

Die wichtigsten Faktoren zur Erzielung eines guten Elektrolytkupfers sind: gute Zirkulation der Lauge und richtiger Gehalt derselben an Kupfer und freier Schwefelsäure. Von diesen beiden Punkten hängt die Maximalstromdichte ab, mit welcher man noch einen reinen Niederschlag erzeugen kann. Je unreiner das Rohmaterial ist, je rascher sich also die Lauge mit den aus den Anoden stammenden fremden Metallen verunreinigt, um so höher muss der Kupfergehalt sein, um so vollkommener muss man die Lauge zirkulieren lassen, damit es dem Strom erleichtert wird, bei der Fällung eine Auswahl zwischen dem Kupfer und den übrigen Metallen zu treffen. Der Gehalt an freier Säure verbessert die Leitungsfähigkeit des Bades und verhindert die Auflösung des Silbers, sowie die Abscheidung von Kupferoxydul oder Antimon.

Unter normalen Verhältnissen lösen sich von der Anode ausser Kupfer noch Wismut, Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt; von diesen werden im Bade gefällt: Wismut als basisches Sulfat; Arsen — nachdem die Lösung damit gesättigt — als arsenigsaures Salz; Antimon als basisches Sulfat; Blei als Sulfat. Die anderen Metalle bleiben bei den für die Abscheidung des Kupfers verwendeten Stromdichten in Lösung. Nicht angegriffen werden von Bestandteilen der Anode Schwefelkupfer, Silber, Platin und Gold; dieselben bleiben auf den Anoden als lockerer Schwamm, sogenannter „Anodenschlamm", zurück und fallen allmählich auf den Boden des Troges. Die in Lösung gehenden Verunreinigungen häufen sich allmählich im Bade an, und endlich kommt ein Punkt, wo es selbst bei Beachtung aller Vorsichtsmassregeln nicht mehr möglich ist, reines Kupfer niederzuschlagen. Es bleibt dann weiter nichts übrig, als die Badflüssigkeit zu erneuern und die alte entweder zu reinigen oder sie auf Kupfervitriol bezw. Zementkupfer zu verarbeiten.

Dieses geschilderte Arbeitsverfahren wiederholt sich im grossen und ganzen bei den verschiedenen elektrolytischen Raffinationsmetho-

Digitized by Google

den; natürlich richten sich die Zusammensetzung des Bades und die einzuhaltenden Stromverhältnisse nach den jeweiligen Zwecken.

Das unter sorgfältiger Einhaltung der günstigsten Arbeitsbedingungen erhaltene Elektrolytkupfer ist fast chemisch rein. Es bietet dem elektrischen Strom den geringsten Leitungswiderstand, hat also die höchste Leitungsfähigkeit und findet daher auch vorzugsweise als Leitungsmaterial Verwendung. Wo es darauf ankommt. starke Ströme auf weite Entfernungen fortzuleiten, spielt der Widerstand der Drahtleitung eine wichtige Rolle. Je grösser der Widerstand ist, um so mehr Kraft geht kontinuierlich verloren zur Ueberwindung desselben. Hier macht sich die höhere Ausgabe, wenn man Elektrolytkupfer statt des gewöhnlichen Raffinadkupfers nimmt, bald durch dauernde Kraftersparnis bezahlt. Man liest vielfach, dass sich das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer direkt zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen lasse und dabei alle möglichen (und unmöglichen!) vorzüglichen Eigenschaften zeigen soll. Diese Angabe stimmt absolut nicht mit den thatsächlichen Verhältnissen. Selbst bei der sorgfältigsten Ueberwachung zeigen die erhaltenen Kupferplatten warzige Erhöhungen, insbesondere an den Rändern, ferner ist der Niederschlag nicht amorph und duktil, sondern krystallinisch und besteht aus einzelnen Schichten; kurz, man kann eine Elektrolytplatte — auch wenn sie aus chemisch reinem Material besteht — wohl mit Leichtigkeit zerbrechen, aber nicht zu Blech auswalzen! Das Material muss unbedingt erst zusammengeschmolzen und in geeignete Formen gegossen werden, ehe an eine weitere Verarbeitung zu Blech oder Draht zu denken ist. Diese Schmelzarbeit muss natürlich mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden, damit das Kupfer nicht im Tiegel durch Aufnahme irgend welcher Verunreinigungen seine guten Eigenschaften wieder verliert, denn im allgemeinen ist das Kupfer beim Umschmelzen um so empfindlicher, je mehr es sich dem Zustand chemischer Reinheit nähert. Speziell die Leitungsfähigkeit erleidet schon durch minimale Verunreinigungen erhebliche Einbusse.

Während früher die Preisdifferenz zwischen Raffinadkupfer und Elektrolytkupfer noch eine ziemliche grosse war, so dass die Elektrolyse immer noch einen guten Nutzen abwarf, haben sich die Verhältnisse allmählich so verschoben, dass man darauf ausgehen musste, die Kosten für die Elektrolyse zu reduzieren. Dies geschah nach zwei Richtungen hin: einmal dadurch, dass man mit höherer Stromdichte arbeitet, wodurch man dieselbe Produktion in einer kleineren Anlage bewältigt und durch raschere Aufarbeitung des Anodenvorrats

Digitized by Google

weniger Zinsverluste erleidet, oder dadurch, dass man den Prozess so abänderte, dass er weniger Aufsicht erfordert, der Arbeitslohn sich also verringert. Das erstgenannte Ziel hat man erreicht durch Verbesserungen in der Laugencirkulation, wodurch man die Stromdichte auf den 5- bis 6fachen Betrag steigern konnte, das letztgenannte hat man in Amerika zu erreichen versucht durch eine ganz neue Schaltungsweise. Dieses in mehreren Abarten (Patente von Hayden, Stalmann, Smith) in Ausführung befindliche Prinzip besteht darin, dass man in lange Tröge eine Anzahl Rohkupferplatten parallel zueinander einhängt, welche den Querschnitt des Troges nahezu ausfüllen, letzteren also in eine Anzahl Kammern zerlegen. Die an einem Ende des Trogs befindliche Rohkupferplatte ist mit dem positiven Pol der

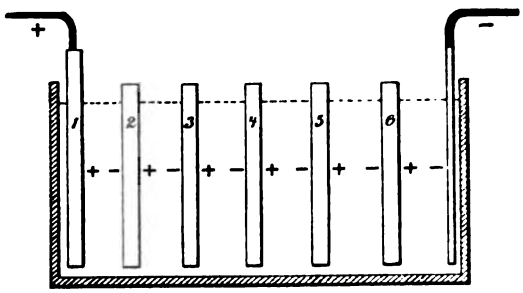


Fig. 1.

Dynamomaschine verbunden, die am entgegengesetzten Ende befindliche durch ein mit dem negativen Pol verbundenes Reinkupferblech ersetzt. Alle dazwischen befindlichen Platten sind isoliert aufgehängt. Beim Durchgang des Stromes spielt sich nun folgender Vorgang ab. Von der mit der positiven Stromleitung verbundenen Kupferplatte 1 löst sich Kupfer auf und schlägt sich auf der gegenüberliegenden Seite der nächsten Zwischenplatte 2 nieder, welche also die Rolle einer Kathode spielt. Die Rückseite von 2 wird Anode, das daselbst aufgelöste Kupfer wandert zur gegenüberliegenden Seite von 3 u. s. f. Kurz, die isolierten Zwischenplatten werden zu doppelpoligen Elektroden, welche auf der einen Seite als Anode, auf der anderen als Kathode wirken, wie es die vorstehende Skizze zeigt.

Die positive Endplatte wird stetig dünner, die negative Endplatte stetig stärker, die Zwischenplatten ändern sich nur wenig an Gewicht, verändern aber ihre Form: auf der positiven Seite höhlen sie sich aus, auf der negativen lagert sich Kupfer auf, so dass die Platten schliesslich folgende Form annehmen (Fig. 2).

Digitized by Google

Wenn der Prozess glatt weiter ginge, würde schliesslich von den Zwischenplatten das ganze Rohkupfer verschwinden und dafür nahezu der gleiche Betrag Reinkupfer niedergeschlagen werden. Da jedoch die gegossenen Anoden nicht ganz gleichmässig sind, bleibt die positive Seite nicht glatt, sondern es bilden sich Löcher, welche allmählich bis zu der Auflage von Reinmetall vordringen. Man wechselt daher die Platten aus, wenn sie weit genug umgearbeitet sind, nimmt die reine Auflage ab und gibt den Rest zur Anodenschmelzerei zurück. Die erörterte Schaltungsweise, welche wie eine ganze Reihe hintereinander geschalteter Bäder wirkt, hat den grossen Vorteil, dass die Zahl der stets sauber zu haltenden Kontakte für die Stromzuführung an einem Bad auf zwei reduziert ist. Sie ist deshalb hier eingehender besprochen worden, weil sie sich wahrscheinlich auf anderen Gebieten Eingang verschaffen wird. (Bei der später zu erwähnenden Herstellung von Bleichlösungen ist dies bereits geschehen.)

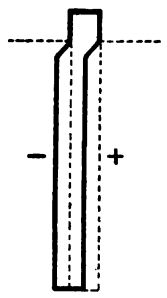


Fig. 2.

Die elektrolytische Kupferraffination beginnt diejenige im Ofen immer mehr zu verdrängen. Man geht sogar in amerikanischen Hütten jetzt soweit, dass man als Endprodukt gar kein chemisch reines Kupfer mehr erstrebt, sondern sich mit einem Gehalt von 99,8 bis 99,9 % Cu begnügt. Es wird in der Hütte im Flammofen eingeschmolzen und gelangt in der bekannten Blöckchenform in den Handel.

Die ersten Hüttenwerke in Deutschland, welche die Elektrolyse einführten, waren die Norddeutsche Affinerie in Hamburg und die fiskalischen Hüttenwerke in Oker. Das Produkt der letzteren ist noch heute als eine vorzügliche Handelsmarke rühmlichst bekannt. Zur Zeit fabrizieren in Europa einige 20 Hütten Elektrolytkupfer, in Amerika etwa 15. Die letzteren produzierten 1893 monatlich 3000 bis 4000 t, das Quantum dürfte jedoch bald bedeutend grösser werden, da die Anacondawerke ihre elektrolytische Abteilung ganz wesentlich vergrössern und allein eine tägliche Produktion von 50 t erreichen wollen!

Die Raffination von Blei nach dem Verfahren von Keith hat man sowohl in Deutschland als auch in Amerika wieder aufgegeben. Sie beruhte darauf, dass man Bleiplatten als Anoden in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei einhängte und ihnen dünne Bleibleche als Kathoden gegenüberstellte. Das Blei schied sich in schwammigem Zustande ab, musste periodisch abgestreift, aus dem

Digitized by Google

Bad herausgehoben, gewaschen und zusammengeschmolzen werden. Damit sich der Anodenschlamm nicht beimengte, waren die Anoden mit Säcken umhüllt. Der Umstand, dass sich das Blei nicht in dichtem Zustande, wie das Kupfer, abscheidet, hat das Verfahren zum Scheitern gebracht. Bei dem an und für sich billigen Preis des Bleis kostet das Auswaschen und Zusammenschmelzen zuviel; ausserdem verhindert der den Kathoden anhaftende Bleischwamm die notwendige Zirkulation der Lauge, infolgedessen auch die Reinheit des Endprodukts zu wünschen übrig lässt.

Die genannten Schwierigkeiten vermeidet Borchers, indem er

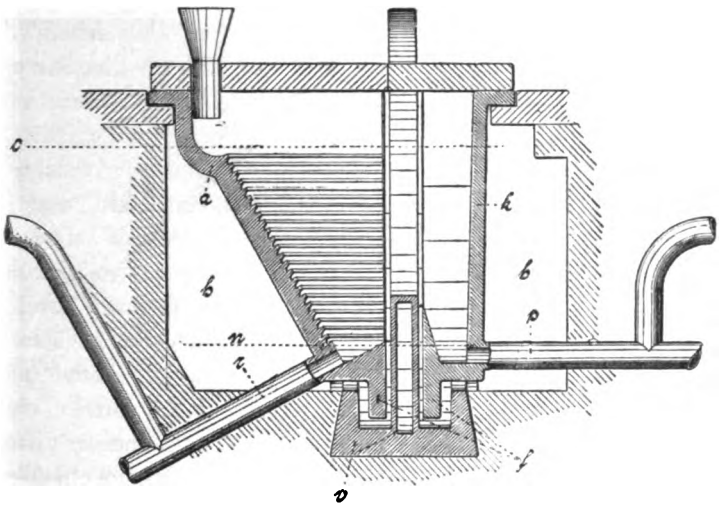


Fig. 3.

die Raffination mit geschmolzenem Blei durchführt und als Elektrolyt ein mit Bleiglätte oder Bleioxychlorid versetztes Gemisch von NaCl + KCl, als Schmelzgefäss einen zweiteiligen eisernen Kessel benutzt. Der Apparat gestattet kontinuierliche Arbeit und Anwendung beträchtlicher Stromdichten, ist also sehr kompendiös. Borchers empfiehlt ihn besonders zur Verarbeitung wismuthaltigen Bleis, wobei als Endprodukt einerseits ein sehr reines Blei, andererseits ein Wismut von 90 bis 95 % Reingehalt erzielt werden soll. Ob sich der Apparat bereits in die Praxis Eingang verschafft hat, ist nicht bekannt geworden, doch dürfte eine kurze Beschreibung desselben wohl am Platze sein [1]).

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 13.

Digitized by Google

Fig. 4 zeigt eine von oben gesehene Ansicht des leeren, unbedeckten Apparates, Fig. 3 einen Vertikalquerschnitt und Fig. 5 einen halben Vertikallängsschnitt und eine Ansicht der rechten Apparathälfte von aussen.

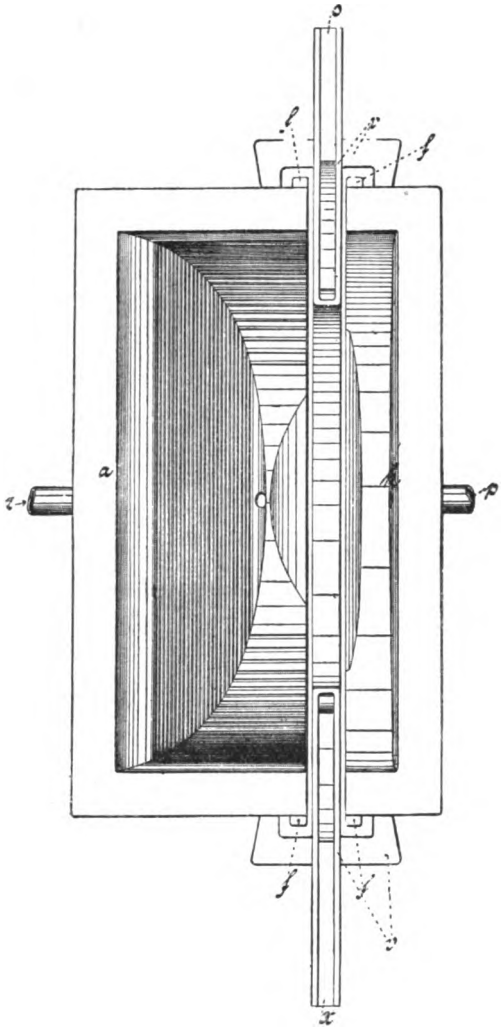


Fig. 4.

Das Schmelzgefäss besteht aus drei Gusseisenteilen: a und k sind horizontal liegende Halbcylinder; a ist links, k ist rechts durch je eine geneigte Stirnwand geschlossen. Der dritte Teil, ein halber, hohler Eisenring v, ist an seiner äusseren Peripherie mit Ansätzen versehen, welche dem Querschnitte des Ringes die Gestalt eines umgekehrten T geben. Es werden dadurch zwei halbkreisförmige Nuten gebildet, in welche zunächst Isoliermaterial eingelegt wird. Ferner dienen sie auch zur Aufnahme der Flanschen ff beider Halbcylinder und damit zum Zusammenfügen des Ganzen. a, v und k bilden dann ein Schmelzgefäss, in welchem die drei Apparatteile gegen Elektricitätsleitung voneinander isoliert sind. Dem Hohlringe v wird durch Rohr e Wasser zugeführt; letzteres kann bei x wieder abfliessen oder, wenn der Durchfluss unbemerkt verhindert sein sollte, bei s überlaufen. Die Rohre r und p sollen den Stand der geschmolzenen Massen im Zersetzungsgefässe regeln, dienen aber auch als Abflussrohre für die Metalle. Ein Heizkanal h,

Digitized by Google

welchen russfreie Verbrennungsgase durchziehen, umgibt das Schmelzgefäss.

Die Arbeit mit diesem Apparate gestaltet sich nun so, dass man zunächst die Wasserkühlung in Gang setzt, darauf den Apparat anheizt und nun in die Rohre r und p soviel Blei eingiesst, dass dasselbe bis in die beiden Staffelabteilungen tritt, worauf man ein geschmolzenes Gemisch gleicher Molekularmengen von Natrium- und Kaliumchlorid einführt. Um eine schnelle Zerstörung des Apparates

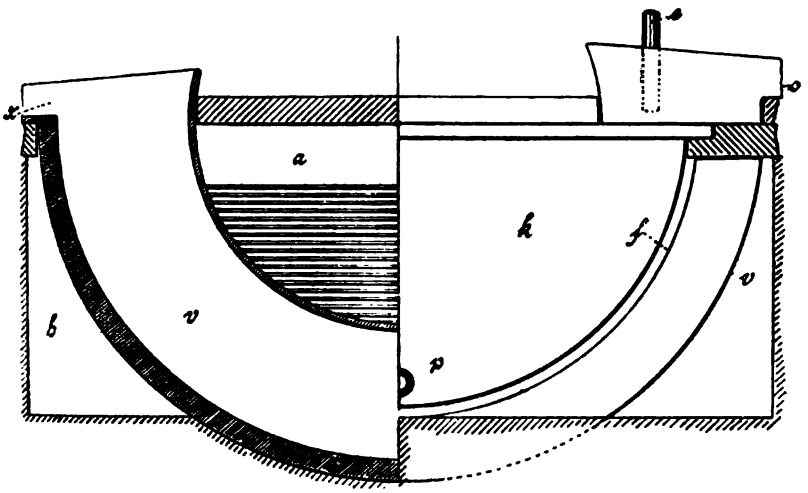


Fig. 5.

zu verhüten, gibt man nun basische Zuschläge, Bleioxyd oder ein Gemisch von diesem mit Bleichlorid oder Bleioxychlorid, worauf man den Apparat durch den Trichter mit Rohblei beschickt und mit der Stromzuleitung beginnt. Das Blei, welches über die in den Wandungen des Anodenraumes a ausgesparten Terrassen herabrieselt, wird auf diesem Wege zum grössten Teile gelöst. In dem Kathodenraume k wird durch den Strom eine entsprechende Menge Blei abgeschieden, welches aus dem Rohre p abfliesst.

Bei einer Stromdichte von 1000 Amp. pro Quadratmeter soll die Spannung 0,5 Volt betragen, so dass pro Pferdekraft und Stunde annähernd 4,5 kg Blei abgeschieden werden können.

Ueber die Raffination von Zink sind besonders von Nahnsen eingehende Studien gemacht worden. Aus den verschiedenen Patenten des genannten Erfinders ist besonders eine Beobachtung als wesentlich zu entnehmen, dass nämlich eine weitgehende Reinheit der Laugen

Digitized by Google

ein Haupterfordernis ist. Ueber die übrigen Punkte herrschen noch Zweifel, da sowohl Arbeitsmethoden mit stark abgekühltem Elektrolyt als auch solche mit erwärmter Lauge angeführt werden. Was sich am besten bewährt hat, wird nicht angegeben, Thatsache aber ist, dass aus Schlesien Zink in Blöckchen in den Handel gebracht wird, welches nach einem Nahnsenschen Verfahren hergestellt ist und nach einer vom Verfasser ausgeführten Analyse

Zn	99,95 %
Pb	0,04 „
Fe	0,01 „

enthält. Auf der Leipziger elektrotechnischen Ausstellung 1894 war von Nahnsen eine Originalelektrolytplatte ausgestellt, welche zwar ein eigentümliches traubiges Aussehen hatte, auf der Schnittfläche jedoch völlig dicht war und den Eindruck machte, als sei die Zinkelektrolyse im lebhaften Fortschritt begriffen. Bei der steigenden Nachfrage nach bleifreiem Zink (das gewöhnliche Handelszink enthält 1 bis 2 % Pb) ist auf Absatz zu rechnen.

Wie beim Blei, so ist auch beim Zink der Vorschlag gemacht worden, die Abscheidung aus geschmolzenen Verbindungen oberhalb des Schmelzpunktes vom Metall vorzunehmen. Eingehende Versuche hierüber hat kürzlich Lorenz [1]) veröffentlicht, sich auch ein Verfahren patentieren lassen, Zinkerze in die geschmolzenen Chloride überzuführen und dann durch fraktionierte Elektrolyse Silber, Blei und Zink zu gewinnen. Die Idee ist gut, die praktische Ausführung aber nicht leicht.

In der neuesten Zeit ist auch das Nickel in die Reihe der elektrolytisch darstellbaren Metalle eingetreten. Ist man zwar schon lange im stande, wie bereits bei der Galvanostegie erörtert wurde, Nickel in dünner Schicht elektrolytisch niederzuschlagen, so wollte es doch nicht gelingen, stärkere Platten zu erhalten; sobald der Niederschlag einige Zehntel Millimeter stark geworden war, sprang er auf und rollte sich zusammen; dabei ist das Metall so spröde, dass es sich zu Pulver zerreiben lässt. Seit kurzem kommt nun, angeblich aus amerikanischen Hütten, Elektrolytnickel in etwa 1 cm dicken Platten in den Handel, welches ein ähnliches Aeussere zeigt, wie gutes Elektrolytkupfer. Bemerkenswert ist die Weichheit und Zähigkeit des Metalls. Die Gewinnung desselben wird noch geheim gehalten.

Grosse Mengen Zinn gehen jährlich mit den Weissblechabfällen

[1]) Zeitschr. f. organ. Chemie 1895, **10**, p. 78.

Digitized by Google

verloren. Die Wiedergewinnung desselben, welche grosse Schwierigkeiten bietet, ist jetzt mehrfach mit Erfolg auch auf elektrolytischem Wege erstrebt worden. Die Abfälle werden mässig fest zusammengestampft und in Körbe verpackt als Anoden benutzt. Das Bad besteht entweder aus verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge. Im ersteren Falle erhält man reichliche Mengen Eisenvitriol als Nebenprodukt und muss das Bad oft erneuern, im letzteren Fall erhält sich das Bad längere Zeit gebrauchsfähig, wenn man nur dafür sorgt, dass der Zinngehalt nicht unter eine bestimmte Grenze sinkt. Das elektrolytisch erhaltene Zinn bildet spiessige Krystalle, welche öfter von den Kathoden abgestossen werden müssen, um keine Kurzschlüsse hervorzurufen. Infolge der feinen Verteilung und der Reinheit wird der elektrolytisch erhaltene Zinnschwamm mit Vorliebe zur Herstellung chemischer Präparate benutzt, teilweise jedoch auch nach dem Auswaschen zusammengeschmolzen und metallisch verwendet.

Der Raffination verwandt ist die Scheidung der Edelmetalle aus ihren Legierungen. Die Scheidung der Gold-, Silber- und Kupferlegierungen erfolgte bekanntlich in der Weise, dass dieselben mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurden, wobei das Gold metallisch zurückblieb, Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze erhalten wurden, die dann weiterhin reduziert werden mussten. Diese Arbeit ist sehr vereinfacht und auch in ihrem Kostenpunkt wesentlich herabgedrückt worden durch die Elektrolyse, welche bereits in einer grossen Anzahl der deutschen und amerikanischen Scheideanstalten eingeführt worden ist und binnen kurzem die alte Methode völlig verdrängt haben wird. Die Grundlagen des Verfahrens wurden von Möbius ausgearbeitet. Die Arbeitsweise ist etwas verschieden je nach dem Rohmaterial, welches 80 bis 95 % Ag enthält. Man giesst die zu scheidende Legierung in Platten, hüllt diese in Leinwandbeutel ein und hängt sie als Anoden in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat; als Kathoden dienen Silberbleche. Durch hohe Stromdichte an den Anoden bewirkt man, dass Silber, Kupfer und etwa noch vorhandene unedle Metalle in Lösung gehen, während Gold und Platin als Anodenschlamm in den Leinwandbeuteln zurückbleiben. An den Kathoden scheidet sich nur Silber aus als das am leichtesten fällbare Metall, unter Umständen unterstützt durch niedrige Stromdichte. Das Silber tritt chemisch rein in Krystallschuppen auf, welche durch einen bewegten Rahmen stetig von der Kathode abgestrichen werden. In geeigneten Zeiträumen hebt man das angesammelte Metall heraus und schmilzt es nach dem Auswaschen zusammen. Das in

Digitized by Google

Lösung gegangene Kupfer reichert sich allmählich an. Ist eine gewisse Konzentration erreicht, so wird die Badflüssigkeit erneuert, die alte jedoch in zwei Operationen erst entsilbert, dann entkupfert oder auf Kupfernitrat verarbeitet. Bei diesem Verfahren gewinnt man die drei Metalle sofort in regulinischem Zustand, ausserdem vermeidet man die Entwickelung von schwefliger Säure, welche beim alten Verfahren den Scheideanstalten viele Unannehmlichkeiten bereitete. Die elektrolytische Gewinnung von Feinsilber hat bereits einen ziemlichen Umfang erreicht. So sollen z. B. in den Scheideanstalten von St. Louis und Pittsburg je 1000 kg Blicksilber, in Pinos altos 300 kg, auf einem pennsylvanischen Werk 600 kg Silber täglich verarbeitet werden.

Die Gewinnung kleiner Mengen Silber aus dem Blei ist eine wichtige hüttenmännische Aufgabe. Der zur Zeit vorteilhafteste Prozess ist die Entsilberung mittels Zink. Diese beruht auf der Thatsache, dass sich das Silber leichter mit dem Zink als mit dem Blei legiert, und dass ferner das Zink im Blei nur sehr wenig löslich ist. Man rührt in das geschmolzene silberhaltige Blei eine kleine Menge Zink ein und überlässt die Schmelze einige Zeit der Ruhe. Die Metalle sondern sich hiebei in zwei Schichten: die untere Hauptmasse besteht aus zinkhaltigem, nahezu silberfreiem Blei, obenauf schwimmt das Zink, welches etwas Blei und die Hauptmasse des Silbers aufgenommen hat. Diese Metallschicht, wegen ihrer lockeren Beschaffenheit „Zinkschaum" genannt, wird abgehoben und für sich weiter verarbeitet. Eine ganze Reihe Vorschläge sind hiefür gemacht worden, das beste Zeichen, dass diese Aufarbeitung ihre bedeutenden Schwierigkeiten bietet. In neuester Zeit scheint in dieser Hinsicht ein wesentlicher Fortschritt erzielt zu sein durch die Anwendung der Elektrolyse. Aeltere Versuche, den Zinkschaum elektrolytisch aufzuarbeiten, scheiterten daran, dass das Material infolge seines Gehaltes an Oxyden nicht in metallische Platten vergossen werden konnte. Durch einen glücklichen Kunstgriff haben Rössler und Edelmann diese Schwierigkeit überwunden, indem sie dem Zink eine Kleinigkeit Aluminium zusetzen, etwa 0,5 %. Die Wirkungsweise dieses Zusatzes beruht darauf, dass sich auf dem flüssigen Metall ein dünnes Häutchen Thonerde bildet, welches das Zink vor der Oxydation schützt. Man erzielt einen doppelten Gewinn: einmal vermeidet man die reichliche Bildung von Zinkoxyd, welches in erster Linie die musartige Beschaffenheit des „Zinkschaums" verursacht, und dann kann man ohne Gefahr bei einer höheren Temperatur als sonst arbeiten, wodurch das Lösungsvermögen des Zinks für Silber erhöht wird, der

Digitized by Google

Zinkverbrauch sich also verringert. Das abgehobene Zink wird einem Saigerungsprozess unterworfen, um mitgeschöpftes Blei absetzen zu lassen, und hierauf in Platten vergossen. Diese enthalten nunmehr 10 bis 20 % Silber und werden elektrolytisch raffiniert in der Weise, dass als Endprodukte entstehen: einerseits ein nahezu chemisch reines Zink, welches einen guten Absatz findet, andererseits ein bleihaltiger Silberschlamm mit 70 bis 80 % Silber, der direkt abgetrieben wird. Das Rössler-Edelmannsche Verfahren, welches mit bestem Erfolg bereits in belgischen Hütten eingeführt worden ist, dürfte gegenwärtig der eleganteste Entsilberungsprozess sein.

Die bisher aufgeführten elektrometallurgischen Verfahren haben das Gemeinsame, dass aus den Erzen erst durch verschiedene hüttenmännische Operationen ein Metall hergestellt werden musste, ehe die Elektrolyse eingreifen konnte. Man hat jedoch auch Versuche gemacht, die Erze mehr oder weniger direkt zu verwenden. Fast alle erstrecken sich auf die Verarbeitung von Kupfererzen. Da ist zuerst der Marchese-Prozess zu erwähnen. Die Erze werden im Schachtofen auf Schwefelmetall, sogenannten „Stein", verschmolzen, welcher in Platten gegossen und elektrolytisch raffiniert wird. Das Verfahren ist in Casarza und in Stolberg in Betrieb gewesen, aber wieder aufgegeben worden, weil es sich als unmöglich herausgestellt hat, aus dem Stein haltbare Anoden zu giessen. Sie zerbröckelten in einer Weise, dass sich die Fabrikation als undurchführbar erwies.

Scheidet man ein Metall aus seiner Lösung mittels unlöslicher Anoden ab, so ist bei der Elektrolyse die gesamte Energie zu liefern, welche nach den Lehren der Thermochemie dem zu zersetzenden Molekül innewohnt. Sind die benutzten Anoden löslich, so wird ein Teil der an der Kathode zu liefernden Energie an der Anode wieder gewonnen; der Kraftverbrauch ist somit bei löslichen Anoden geringer, daher auch das Bestreben, womöglich lösliche Anoden zu verwenden. Bei den bisher erörterten Arbeiten der elektrolytischen Raffination ist diesem Umstand Rechnung getragen worden. Ein ganz eigentümlicher Weg, die aufzuwendende Spannung und damit den Kraftbedarf zu vermindern, ist in zwei neueren Verfahren eingeschlagen worden. Siemens und Halske digerieren fein gepulverten Kupferkies mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Hiebei löst sich das Kupfer auf unter Hinterlassung von Schwefel, während gleichzeitig das Eisenoxydsalz in Eisenoxydulsalz übergeht. Die erhaltene Flüssigkeit durchläuft nun einen mit Membran versehenen elektrolytischen Apparat in der Weise, dass sie zuerst an den Kathoden,

Digitized by Google

dann an den Anoden vorbeigeführt wird. Während an der Kathode metallisches Kupfer niedergeschlagen wird, dient der an der Anode abgeschiedene Schwefelsäurerest SO^4 dazu, das Eisenoxydulsalz wieder zu Eisenoxydsalz, also dem Ausgangsmaterial, zu oxydieren, wie folgende Gleichungen erläutern:

I. $x\,H^2SO^4 + Cu^2S + 2\,Fe^2(SO^4)^3 = 2\,CuSO^4 + 4\,FeSO^4 + S + x\,H^2SO^4$;

II. $x\,H^2SO^4 + CuSO^4 + 2\,FeSO^4 = x\,H^2SO^4 + Cu + Fe^2(SO^4)^3$.

Hiebei wird soviel chemische Energie wieder gewonnen, dass die Zersetzungsspannung von 1,2 Volt auf etwa 0,4 Volt herabgedrückt wird. Denn durch die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat an der Anode wird eine der hiebei entwickelten Verbindungswärme äquivalente Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die durch Zerlegung des Kupfersulfats an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Teil aufhebt. Die entwickelte Verbindungswärme für 1 Molekül Ferrisulfat beträgt in Kilogramm-Kalorieen:

$$\begin{array}{r} 224{,}88\ Fe^2(SO^4)^3 \\ -\ 186{,}40\ (2\,Fe\,.\,SO^4)\ Kal. \\ \hline =\ 38{,}48\ Kal. \end{array}$$

Die Zerlegungswärme für 1 Molekül $CuSO^4$ beträgt 55,96 Kal.; diese treten als elektromotorische Gegenkraft auf, welcher die aus der Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat herrührenden 38,48 Kal. entgegenwirken. Die elektromotorische Gegenkraft wird demnach nur $55{,}96 - 38{,}48 = 17{,}48$ Kal. oder $= 0{,}38$ Volt betragen.

Ein ganz ähnliches Verfahren benutzt Höpfner. Er digeriert mit Kupferchlorid, erhält Kupferchlorür und lässt dieses durch einen Apparat fliessen, welcher Aehnlichkeit mit einer Filterpresse hat. Unter der Einwirkung des Stroms wird die eine Hälfte des Kupferchlorürs zu Metall reduziert, die andere in Chlorid übergeführt, welches von neuem zum Auslaugen von Erz dient.

Beide Methoden sollen eine direkte Gewinnung von Kupfer aus den Erzen ermöglichen, ohne andere vorbereitende Arbeiten, als eine gute Zerkleinerung. Es scheint jedoch, dass dieses Problem damit noch nicht gelöst ist. Die Schwierigkeit liegt zunächst in der nötigen weitgehenden Zerkleinerung der Erze, welche mit ziemlichem Kraftaufwand und beträchtlicher Abnutzung der Apparate verbunden ist. Dann müssen die entkupferten Schlämme ausgewaschen, die erzielten Waschwässer eingedampft werden, wenn man nicht beträchtliche Verluste erleiden will. Während man beim Siemensprozess mit schwefel-

Digitized by Google

sauren Laugen noch hantieren kann, ist der Höpfnerprozess vorläufig daran gescheitert, dass kein Material für die Gefässe und Apparate gefunden werden konnte, welches den sauren Chloridlaugen genügend widerstanden hätte. Die neueste Verbesserung im Siemensprozess besteht in der Anwendung warmer Laugen bei der Elektrolyse. Verf. hatte Gelegenheit, ein kleines Stück Elektrolytkupfer zu sehen, welches nach diesem Verfahren gewonnen war, und steht nicht an, dasselbe als das vorzüglichste Probestück Elektrolytkupfer zu bezeichnen, welches ihm je vorgelegen hat. Es war so glatt, dass man es fast für starkes Blech halten konnte, und hatte eher amorphe als krystallinische Struktur.

Sehr beachtenswert sind die neueren Vorschläge von Borchers, bei den elektrolytischen Apparaten die Prinzipien der nassen Aufbereitung mit anzuwenden und granulierten Stein als Anode zu benutzen. Bis jetzt dürfte die beste Verhüttung von Kupfererzen darin bestehen, zunächst nach dem alten Verfahren sogenannten Kupferstein zu erzeugen, denselben in der Bessemerbirne nach dem Verfahren von Manhès in Rohkupfer überzuführen und dieses schliesslich elektrolytisch zu raffinieren.

Die elektrolytische Gewinnung von Gold aus Erzen und Amalgamationsrückständen ist neuerdings von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, sowie der Firma Siemens und Halske versucht worden. Das Verfahren, welches vielversprechende Resultate geliefert haben soll, beruht darin, dass man die Rückstände mit einer sehr verdünnten Cyankaliumlösung extrahiert und die erhaltene Lauge elektrolysiert. Als Anoden dienen Eisenbleche, welche unter Bildung von Berlinerblau allmählich zerstört werden. Dünne Bleibleche werden als Kathoden verwendet. Nachdem sich eine genügende Menge Gold darauf niedergeschlagen hat, werden sie mitsamt diesem Niederschlag eingeschmolzen, um in bekannter Weise durch Abtreiben das Gold zu gewinnen. Aus dem Berlinerblau regeneriert man Cyankalium.

Ist die direkte elektrolytische Gewinnung bei den Schwermetallen im allgemeinen noch nicht völlig befriedigend verlaufen, so sind bei den Leichtmetallen derartige Erfolge erzielt worden, dass eines derselben, das Natrium, zum Teil, zwei andere jedoch, Magnesium und Aluminium, zur Zeit einzig und allein auf elektrolytischem Wege hergestellt werden.

Für die Gewinnung von Natrium existieren drei brauchbare Verfahren bezw. Apparate, welche von Castner, Grabau und Borchers herrühren. Der erstere zerlegt geschmolzenes Aetznatron, die beiden

Digitized by Google

anderen geschmolzenes Kochsalz. Das Verfahren von Castner ist entschieden das einfachste von den dreien, da es bei verhältnismässig niederer Temperatur durchführbar ist und überall Eisen verwandt werden kann, wenn auch der benutzte Rohstoff etwas teurer ist. Es soll daher kurz geschildert werden.

Castner arbeitet in dem durch Fig. 6 veranschaulichten Apparate: Durch den Boden eines eisernen Schmelzgefässes A ist die Kathode H geführt, zu deren Abdichtung und Befestigung der untere sich etwas verengende Teil des Gefässes und ein darangefügtes Rohr B

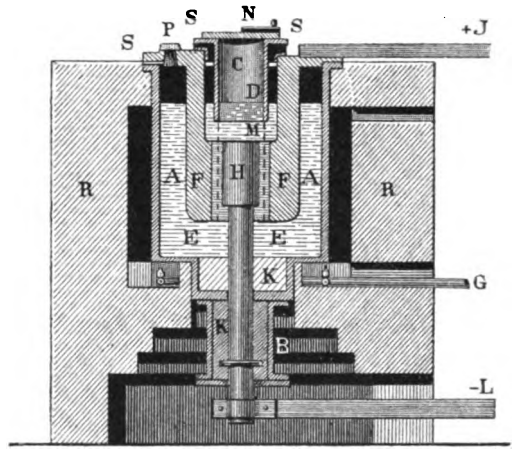


Fig. 6.

vor Inbetriebsetzung mit Aetzalkali ausgegossen wird, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die am Deckel befestigten Anoden, welche aus Eisen bestehen können, tauchen in das durch eine Gasfeuerung geschmolzen gehaltene Aetznatron, während der Cylinder M aus Drahtgewebe als Diaphragma zwischen H und F hängt. An dieses schliesst sich nach oben das Sammelrohr C, in welchem Wasserstoff und Metall D getrennt vom Sauerstoff, der durch die Deckelöffnung P entweicht, aufgefangen werden; P ist gleichzeitig auch zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt. Das Rohr C ist durch den Deckel N verschlossen; derselbe liegt lose genug auf, um den Wasserstoff durchzulassen. Sämtliche Apparatteile sind durch Asbestplatten S voneinander isoliert. J und L bezeichnen in der Abbildung die Stromleitungen.

Die Dimensionen der Elektroden und ihr Abstand müssen der Stromstärke angepasst sein; sind die Elektroden grösser, als es gerade notwendig ist, so werden die Elemente vom geschmolzenen Bade ab-

Digitized by Google

sorbiert und vereinigen sich wieder; sind umgekehrt die Elektroden zu klein, so vergrössert sich der Widerstand, und das Bad wird zu stark erhitzt, was ebenso schädlich ist.

Die Regulierung der Badtemperatur ist ein wichtiger Faktor für das Gelingen des Castnerprozesses; dieselbe soll nur etwa 20° über der Schmelztemperatur des Aetzalkalis liegen; bei grösserer Wärme spielen sich Nebenreaktionen ab, welche die Ausbeute ganz wesentlich herabsetzen. Notwendig ist es auch, das abgeschiedene Metall möglichst schnell in Sicherheit zu bringen; man schöpft es daher mit einer Art Schaumlöffel ab, der so fein durchlöchert ist, dass das geschmolzene Natron hindurchfliesst, während das Metall auf ihm zurückbleibt.

Das Aetznatron wird von Zeit zu Zeit nachgefüllt und dadurch ein kontinuierlicher Betrieb unterhalten.

Das Castnerverfahren produziert thatsächlich grosse Mengen Natrium. Dasselbe wird jetzt viel verbraucht zur Darstellung von Natriumsuperoxyd, sowie von sogenanntem 100%igem Cyankalium nach Erlenmayer:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe.$$

Das Magnesium wird in der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen (bei Bremen), sowie in Grabaus Aluminiumwerken (Trotha bei Halle) auf elektrolytischem Wege aus geschmolzenem Carnallit, einem Zwischenprodukt der Stassfurter Kaliindustrie, nach einem Verfahren gewonnen, welches im wesentlichen dem bereits von Bunsen angegebenen entspricht. Der Preis ist durch diese Darstellungsweise von 80 M. auf 25 M. pro Kilogramm gefallen und würde noch weiter sinken, wenn infolge grösseren Bedarfs mehr produziert werden könnte. Es findet hauptsächlich nur zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

Das dritte Leichtmetall, das Aluminium, welches in den letzten Jahren das Interesse der Technik in so hohem Masse erregt hat, wird ebenfalls zur Zeit ausschliesslich elektrolytisch erzeugt. Selbst die schönen Verbesserungen durch Castner und später durch Netto konnten die Aluminiumfabrikation auf rein chemischem Wege nicht halten, als die Elektrolyse der Thonerde mit Erfolg durchgeführt worden war.

Die ersten, welche im grossen die Elektricität erfolgreich zur Herstellung von Aluminium verwendeten, waren die Gebrüder Cowles. Sie erhitzten in dem nach ihnen benannten elektrischen Ofen, den Fig. 7 verbildlicht, ein Gemisch von Thonerde, Kohle und Kupfergranalien, und erhielten die als Aluminiumbronze bekannte Legierung von Kupfer und Aluminium. Im Cowlesschen Ofen hat man es

Digitized by Google

nicht eigentlich mit einer Elektrolyse zu thun, sondern nur mit einer Wärmewirkung. Die als schlechter Leiter wirkende, zwischen den Polen ausgebreitete Beschickung wird, wie der Faden einer Glühlampe, durch den Strom zum Glühen erhitzt. Während es mit den uns sonst zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht gelingt, eine Temperatur zu erreichen, bei welcher der Kohlenstoff im stande ist, die Thonerde zu reduzieren, ist die durch die Elektricität zu erzielende Hitze fast unbegrenzt, und wir sind, wie Borchers ganz allgemein nachgewiesen hat, im elektrischen Ofen im stande, jedes Oxyd durch Kohle zu reduzieren. Während im Cowlesschen

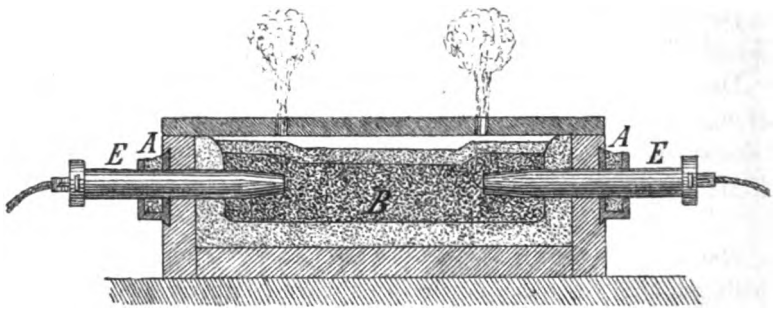


Fig. 7.

Ofen eine Anzahl Legierungen, wie Aluminiumbronze, Ferroaluminium, Cuprosilicium, Cupromangan, vorteilhaft hergestellt werden können, gelingt es nicht, reines Aluminium darin zu gewinnen. Wie sich später herausgestellt hat, liegt dies daran, dass unter den obwaltenden Bedingungen sich das freigemachte Aluminium sofort mit dem überschüssigen Kohlenstoff zu Aluminiumcarbid vereinigt. Die elektrolytische Darstellung von reinem Aluminium wurde im grossen zuerst von Grätzel in Hemelingen versucht unter Benutzung von geschmolzenem Aluminium-Natriumchlorid. Infolge der Schwierigkeiten wurde sie aber bald wieder aufgegeben und ersetzt durch die Einwirkung von elektrolytisch hergestelltem Magnesium auf Kryolith. Der schliesslich zum Ziel führende Weg wurde von Héroult betreten. Dessen in Neuhausen eingeführtes Verfahren besteht darin, reine Thonerde mit Hilfe des Stroms einzuschmelzen und zu elektrolysieren. Im Héroultschen Ofen verrichtet der Strom also doppelte Arbeit: eine elektrothermische, wodurch die Thonerde verflüssigt wird, und eine elektrochemische, durch welche die zwischen den beiden Polen befindliche Schicht flüssige Thonerde

Digitized by Google

zerlegt wird in Aluminium einerseits und Sauerstoff andererseits, welcher die Kohleanode allmählich aufzehrt und als Kohlenoxyd entweicht.

Die Fig. 8 und 9 zeigen die Konstruktion eines Héroult-Ofens: Derselbe besteht aus einem auf dem Boden isoliert aufliegenden, oben offenen Kasten a aus Eisen oder einem andern Metalle, der mit einer starken Ausfütterung von Kohleplatten versehen ist, welche unter sich durch einen Kohlekitt (Teer, Melasse, Sirup) verbunden sind. Um die ganze Verbindung möglichst gut leitend zu machen, wozu natür-

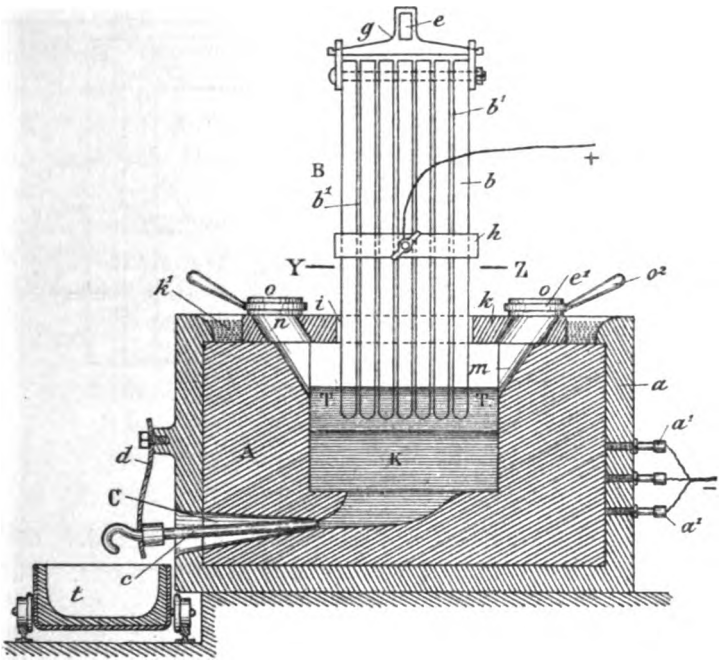


Fig. 8.

lich eine innige Berührung notwendig ist, wird der Kasten a um das Bassin aus Kohle herumgegossen.

Im Kasten stecken die Stifte a_1, a_2 u. s. w. aus Kupfer, welche zur Befestigung des negativen Leitungskabels dienen; in den Tiegel A taucht die positive Elektrode B, welche aus den Kohleplatten b, b_1, b_2 ... zusammengesetzt ist; diese Platten können entweder dicht aufeinander gelegt oder mit Zwischenräumen versehen sein, die dann mit leitendem Materiale, wie weiche Kohle oder Kupfer, ausgefüllt sind. Am oberen Ende werden die einzelnen Platten durch das Rahmenstück g zusammengefasst, an dem sich die Oese e zum Aufhängen

Digitized by Google

der Elektrode an einer Kette zum Aufziehen und Niederlassen von B befindet. Das positive Leitungskabel wird an dem mittleren Rahmenstück h befestigt.

Die Platten k mit einigen Oeffnungen n zur Materialeinführung bedecken die Oeffnung von B; doch wird ein Spielraum i für die senkrechte Bewegung des Kohlebündels freigelassen. Entsprechend den Oeffnungen n sind an den Seitenwänden des Tiegels Aussparungen m, so dass durch die Kanäle m n die im Tiegel entwickelten Gase abgeleitet werden können. Die mit der Einfassung o_1 und Griff o_2 ver-

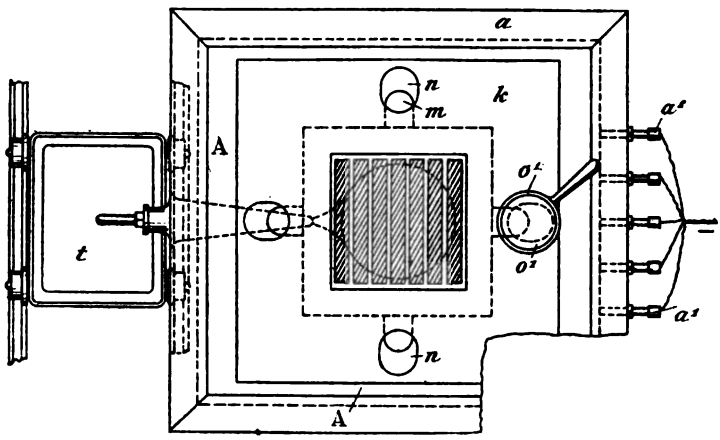


Fig. 9.

sehenen beweglichen Platten o dienen zum Zudecken der Löcher n während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Deckplatte k und dem Rande des Kastens a ist eine Ausfüllung h_1 von Holzkohlenpulver vorgesehen.

In jüngster Zeit ist versucht worden, an Stelle der Thonerde Schwefelaluminium zu elektrolysieren, welche Arbeit mit geringerem Aufwand an elektrischer Energie möglich sein soll. Vorläufig haben diese Versuche jedoch kaum Aussicht auf Erfolg, denn das Schwefelaluminium ist ein ausserordentlich schwierig herstellbarer Körper und gegenwärtig nur aus Thonerde zu erhalten, also der Substanz, welche man jetzt ohne weiteres direkt der Elektrolyse unterwirft. Was mithin auf der einen Seite an Elektricität gespart wird, wird auf der andern Seite durch grössere chemische Herstellungskosten wieder zugesetzt.

Von hohem Interesse ist es, wie sich die Aluminiumpreise infolge der vermehrten Nachfrage und der stetig verbesserten Fabri-

Digitized by Google

kationsverfahren bewegten. Die von Deville gegründete Aluminiumfabrik verkaufte 1857 das Kilogramm zu 200 M., konnte aber bei diesem Preis noch nicht bestehen. Die Fabrikation wurde nach Nanterre und später nach Salindres verlegt; der Preis sank allmählich auf 90 M. im Jahre 1888. Zu dieser Zeit begann die Hemelinger Aluminium- und Magnesiumfabrik die Herstellung von Aluminium und lieferte das Kilogramm erst zu 70, später zu 56 M. Da erfolgte in England ein neuer Aufschwung der Aluminiumindustrie. Durch Castner wurden namhafte Verbesserungen in der Natriumfabrikation gemacht, wodurch der Preis des Aluminiums auf 40 M. ermässigt werden konnte. Netto überbot Castner noch; die von ihm gegründete Alliance Aluminium Company brachte 1889 ein sehr reines Aluminium, durch Einwirkung von Natrium auf Kryolith erzeugt, mit 30 M. in den Handel. Beide aber mussten die Segel streichen, als die Fabrik in Neuhausen gegründet wurde, welche einen Teil der Wasserkräfte des Schaffhausener Rheinfalls dazu benutzt, aus Thonerde elektrolytisch Aluminium abzuscheiden. Der Preis sank rasch auf 8 M. und steht jetzt auf ca. 4 M. pro Kilogramm! Während die französische Produktion 1868 jährlich etwa 600 kg betrug, lieferte Neuhausen

1890	41 000 kg	
1891	169 000 „	
1892	237 000 „	
1893	437 000 „	
1894	500 000 „	mit 4000 Pferdestärken.

Ebenfalls elektrolytisch arbeiten noch drei französische, eine englische und eine amerikanische Fabrik mit weiteren 2500 Pferdestärken. Gegenwärtig wird noch eine Fabrik in La Praz in Savoyen gebaut, die Pittsburger Fabrik nimmt einen Teil der Wasserkräfte des Niagara zu Hilfe, in England und Norwegen werden zwei Fabriken gebaut, es wird also für die nächsten Jahre eine noch grössere Aluminiumproduktion zu erwarten sein.

Das Aluminium ist in den letzten Jahren Mode geworden, aber gerade dadurch wurden viele Industriezweige mit ihm bekannt und suchten es mit mehr oder weniger Erfolg zu verwenden. Für viele Zwecke wird es sich gewiss behaupten, für andere aber mit gleicher Sicherheit wieder verschwinden.

Weitere Produkte des elektrischen Ofens sind Phosphor, sowie eine Verbindung von Kohlenstoff und Silicium, welche unter dem Namen „Carborund“ als ein dem Diamant an Härte nahekommendes Schleifmittel in den Handel gebracht wird. Das neueste Er-

Digitized by Google

zeugnis ist das Calciumcarbid, eine Verbindung von Calcium mit Kohlenstoff, welche berufen zu sein scheint, durch das daraus zu erhaltende Acetylen eine Bedeutung für die Gastechnik zu gewinnen. Für die immens hohe Temperatur des elektrischen Ofens liefern die Versuche von Moissan einen interessanten Beleg, welcher die seither als unschmelzbar bekannten Stoffe Kalk und Magnesia verflüssigt und sogar den Kohlenstoff verdampft hat.

In den metallurgischen Laboratorien hat sich die Elektrolyse bereits seit etlichen Jahren eingebürgert. Eine ganze Reihe von Metallen hat man auf elektrolytischem Wege quantitativ bestimmen und voneinander trennen gelernt. Die elektrolytischen Bestimmungsmethoden besitzen zwei ausserordentlich wertvolle Eigenschaften: einmal sind sie sehr genau, dann aber verlaufen sie sozusagen von selbst und machen den Chemiker frei für anderweite Arbeiten. Der elektrolytische Apparat repräsentiert in den Laboratorien die Heinzelmännchen, welche Tag und Nacht unverdrossen und mit stets gleicher Zuverlässigkeit arbeiten!

Hat uns bisher das grosse Gebiet der Metallurgie beschäftigt, so wenden wir uns jetzt der chemischen Grossindustrie zu. Soda und Chlorkalk sind hier die hervorragendsten Produkte. Berücksichtigt man einerseits, dass man aus Kochsalz erst durch eine grosse Reihe von Operationen diese beiden Produkte erhalten kann, andererseits hingegen die Thatsache, dass man durch Elektrolyse von Kochsalzlösung direkt Chlor und Aetznatron, gewissermassen die konzentrierteste Form der Soda, gewinnt, so begreift man, dass die elektrolytische Verarbeitung von Kochsalz ein idealer Prozess ist, der jedem Sodatechniker vorschwebt. Ist wohl das Ziel klar erkannt, so sind doch die Wege noch nicht geebnet, es zu erreichen. Die Schwierigkeiten liegen in der Membran und dem Anodenmaterial. Die Membran muss der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Aetznatron widerstehen, dem Strom einen geringen Leitungswiderstand entgegensetzen und trotzdem die Diffusion des erzeugten Aetznatrons in die Chlorkammer möglichst verhindern. Die Anoden müssen dem vereinten Angriff von Chlor und Sauerstoff widerstehen. Es entwickelt sich an den Anoden nicht nur Chlor, sondern auch Sauerstoff, und zwar um so mehr, je stärker die erzeugte Natronlauge wird. Es gelangt nämlich teils durch Diffusion, teils elektrochemisch Aetznatron in die Anodenkammer, wird da in unterchlorigsaures bezw. chlorsaures Natron übergeführt und unter Sauerstoffentwickelung mit elektrolysiert. Durch den nascierenden Sauerstoff werden nun aber die allein als Anoden ver-

Digitized by Google

wendbaren Kohlen — Platin ist viel zu teuer — verhältnismässig rasch zerstört. Die Erneuerung der Kohlen ist zur Zeit eine Hauptausgabe bei der Kochsalzelektrolyse. Entsprechend der doppelten Ursache kann man die schädliche Sauerstoffentwickelung zwar etwas mindern, aber nicht ganz vermeiden, und auch die Verminderung ist nur mit anderweiten Nachteilen zu erkaufen. Die mechanische Diffusion lässt sich verringern durch Wahl möglichst dicker Membranen, damit aber erhöht man den elektrischen Widerstand; die elektrochemische Wanderung des Hydroxyls nach der Anode lässt sich dadurch vermindern, dass man nur sehr verdünnte Natronlauge, also ein geringes Umsetzungsverhältnis der eingeführten Salzlauge, erstrebt. Das hat natürlich zur Folge, dass viel Kochsalz unbenutzt als Ballast durch den Prozess hindurchgeschleppt wird und sich die Kosten für das Eindampfen der Laugen bis zur schliesslichen Gewinnung des verkaufsfertigen Aetznatrons erhöhen. Herstellung guter Membranen und widerstandsfähiger Anoden sind also die beiden Punkte, wo in erster Linie die Hebel anzusetzen sind! Höchstwahrscheinlich sind hier bereits namhafte Verbesserungen gemacht worden, wenn sie erklärlicherweise auch streng geheim gehalten werden, denn es existieren schon eine Anzahl Fabriken, welche für die Elektrolyse von Kochsalz oder Chlorkalium einen probeweisen Betrieb eröffnet haben. In Deutschland sind dies die „Chemische Fabrik Griesheim" bei Frankfurt, die Fabriken „Elektron" und „Elektrochemische Werke" in Bitterfeld bei Halle; die Solvaysche Fabrik plant eine Anlage, und auch in Stassfurt tritt man der Frage näher. Gelingt die Elektrolyse von Salzsole in befriedigender Weise, so wird naturgemäss der Mittelpunkt der Soda- und Chlorkalkfabrikation an diejenigen Orte verlegt werden, wo uns die Natur ihre Schätze an Steinsalz aufgespeichert hat. Eine günstige Lage, nämlich Salzlager und Wasserkraft, hat sich das „Konsortium für elektrochemische Industrie" ausgesucht, welches in Hallein eine Kochsalzelektrolyse für 2500 Pferdekräfte errichtet.

Die Nähe von Steinsalz und Kohlen hat in England die Sodaindustrie grossgezogen; beide Faktoren sind natürlich auch für die Elektrolyse günstig, und so macht man gerade in England grosse Anstrengungen, die Kochsalzelektrolyse auszubilden. Prinzipielle Neuerungen bei den daselbst ausgeführten Methoden finden wir bei dem Verfahren von Hargreaves und Bird und demjenigen von Castner. Die ersteren legen die Kathode in Form eines Drahtnetzes unmittelbar an die Membran und haben den Elektrolyt eigentlich nur im Anodenraum. Die Kathoden werden nur von soviel Lauge benetzt, als durch

Digitized by Google

die Membran hindurchdringt. Durch einen feinen Wasser- oder Dampfstrahl wird das erzeugte Aetznatron kontinuierlich von den Kathoden abgespült. Lässt man durch den Kathodenraum Kohlensäure streichen, so gewinnt man direkt eine Lösung von Soda. Hargreaves gibt als Resultat des Fabrikbetriebes an, dass bei einer Badspannung von 3 bis 3,5 Volt eine Stromausbeute von 80 % erzielt und dabei ein Produkt von 97 % Reingehalt gewonnen wurde. Im Laboratorium, wo man grössere Sorgfalt anwenden könne, sei sogar mit 97 % Stromausbeute ein Produkt von 99,9 % Reinheit erhalten worden. Das andere Verfahren von Castner betrifft ein Prinzip, die Membran ganz entbehrlich zu machen. Ein Trog hat auf dem Boden eine Quecksilberschicht, in welche eine vertikale Scheidewand so eintaucht, dass zwar die in beiden Abteilungen befindlichen Flüssigkeiten voneinander getrennt sind, die Quecksilberschicht jedoch noch ein metallisches Ganzes bildet. In die eine Abteilung, welche mit Kochsalzlösung gefüllt ist, taucht die Kohleanode, in die andere mit Wasser gefüllte Abteilung die Kathode aus Eisenblech. In der erstgenannten Kammer bildet das Quecksilber die Kathode und nimmt metallisches Natrium auf unter Bildung von Natriumamalgam, in der anderen Kammer ist das Quecksilber die Anode und gibt das aufgenommene Natrium wieder ab unter Bildung von Aetznatron. Das Quecksilber wirkt also als doppelpolige Elektrode, wie wir sie bereits beim Kupfer kennen gelernt haben. Durch kontinuierliches schwaches Schaukeln des Troges wird das Natrium im Quecksilber gehörig verteilt. Nachstehende Fig. 10 zeigt schematisch die Schaltungsweise.

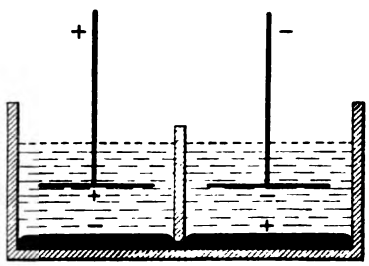


Fig. 10.

Die Idee ist ganz vortrefflich; die Membran wird vermieden, und da nur Aetznatron, kein Chlornatrium, in den Kathodenraum gelangen kann, wird die umständliche und kostspielige Trennung beider Körper umgangen. Es wird sofort reines Aetznatron erzielt, welches nur eingedampft zu werden braucht. Wenn man den — allerdings aus interessierter Quelle stammenden — Berichten Glauben schenken darf, hat die praktische Ausführung gute Resultate ergeben. Ausser Castner bemühen sich noch Sinding-Larsen und Kellner, technische Apparate zu konstruieren, in welchen sich das erörterte Prinzip durchführen lässt.

Digitized by Google

Eine andere Idee dürfte weniger aussichtsvoll sein: nämlich geschmolzenes Kochsalz zu elektrolysieren unter Verwendung von flüssigem Blei als Kathode. Dieses Verfahren wird wahrscheinlich scheitern an den Schwierigkeiten, welche die hohe Temperatur zu den bereits vorhandenen hinzufügt.

Bei dem Eifer, mit welchem man die Kochsalzelektrolyse studiert, darf man hoffen, dass die Methoden im Laufe der nächsten Jahre die nötige Vollkommenheit und Betriebssicherheit erreichen werden. Man wird sich kaum täuschen, wenn man behauptet, dass das kommende Jahrhundert eine bedeutende Umwälzung in der Sodaindustrie zu Gunsten elektrolytischer Arbeitsverfahren bringen wird.

Es ist vielleicht angebracht, etwas näher auf die Reaktionen einzugehen, welche sich bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung ababspielen. Dieser scheinbar so einfache Prozess, der gewöhnlich durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

$$\text{I.}\quad NaCl = Na + Cl$$
$$\text{II.}\quad Na + H^2O = NaOH + H$$

verläuft in Wirklichkeit ziemlich kompliziert. Das gebildete Aetznatron beteiligt sich als gut leitender Körper ebenfalls an der Elektrolyse und wird dabei in Na und OH zerlegt. Das Natrium geht natürlich sofort wieder in Aetznatron über, vermehrt jedoch die Alkalität nicht, weil es vor der Elektrolyse bereits als Aetznatron vorhanden war. Der praktische Erfolg ist also der der Wasserzersetzung, und der hierauf verwendete Stromanteil ist als Verlust zu betrachten. Weiterhin wirken die elektrolytischen Reaktionsprodukte, Aetznatron und Chlor, sofort chemisch aufeinander ein unter Bildung von unterchlorigsaurem Natron. Arbeitet man ohne Membran, so spielt sich diese Reaktion sofort in grossem Massstabe ab, benutzt man hingegen eine Membran, so bildet sich das Hypochlorit in der Membran als dem Orte, wo die Kathoden- und Anodenflüssigkeit zusammentreffen. Das auf jeden Fall gebildete Hypochlorit verteilt sich in der Flüssigkeit und kann nun in dreifacher Weise vom Strom beeinflusst werden: durch direkte Elektrolyse wird es, wie jedes Salz einer Sauerstoffsäure, unter Knallgasentwickelung in Basis und Säure zerlegt, ferner kann es an der Kathode zu Chlornatrium reduziert werden und drittens liegt die Möglichkeit vor, dass es an der Anode zu chlorsaurem Natrium oxydiert wird. Mit dem Natriumchlorat tritt in den Kreis der Reaktionen abermals ein neuer Körper ein, welcher ebenfalls elektrolysiert oder reduziert werden kann. Es spielen sich also bei der Elektrolyse

Digitized by Google

einer Alkalichloridlösung, sei es mit, sei es ohne Membran, folgende acht Prozesse gleichzeitig ab:

1. Elektrolyse von Chloralkali unter Bildung von Aetzalkali, Chlor und Wasserstoff.
2. Elektrolyse von Aetzalkali unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff.
3. Bildung von unterchlorigsaurem Alkali durch Einwirkung von Chlor auf Aetzalkali.
4. Bildung von Chlorat durch Oxydation des vorigen.
5. Elektrolyse des Hypochlorits unter Bildung von Aetzalkali, Wasserstoff, unterchloriger Säure und Sauerstoff.
6. Elektrolyse des Chlorats unter Erzeugung von Aetzalkali, Wasserstoff, Chlorsäure und Sauerstoff.
7. Reduktion des zur Kathode diffundierten unterchlorigsauren Salzes zu Chlorid.
8. Reduktion des zur Kathode diffundierten Chlorats zu Chlorid.

Man hat mithin die Möglichkeit, vier wertvolle Produkte zu erhalten: Aetzalkalien, Chlor, unterchlorigsaure Salze und chlorsaure Salze, natürlich muss, je nachdem man den einen oder andern dieser Stoffe als Hauptprodukt erstrebt, der Prozess in verschiedener Weise geleitet werden. Will man Aetzalkalien und Chlor haben, so muss man, wie schon erwähnt, die gegenseitige Einwirkung dieser beiden Stoffe möglichst vermeiden, also eine gute Membran anwenden oder mit Quecksilberkathode arbeiten.

Bezüglich der Bildung von Hypochloriten und Chloraten sind, wie ausgedehnte Versuche des Verf. gezeigt haben, in erster Linie die Faktoren: Stromdichte, Temperatur und Alkalität der Lauge ausschlaggebend, eine Membran kann entbehrt werden. Die Hypochlorite bilden sich glatt bei der Elektrolyse, doch gelingt es nicht, sie sofort nach ihrer Bildung der weiteren Einwirkung des Stromes zu entziehen. An der Kathode werden sie um so leichter reduziert, je geringer hier die Stromdichte ist; die gleichen Stromverhältnisse an der Anode begünstigen ihre Oxydation zu Chloraten. Um möglichst konzentrierte Hypochloritlösungen zu erhalten, muss man mithin an beiden Polen eine hohe Stromdichte anwenden, ausserdem ist niedere Temperatur förderlich. Es gelang jedoch selbst bei einer Steigerung der Stromdichte auf 1400 Amp. pro Quadratmeter nicht, Laugen zu bekommen, welche mehr als 12,7 g bleichendes Chlor pro Liter enthielten. Hier trat bei den gewählten Versuchsbedingungen ein konstantes Verhältnis ein zwischen Neubildung, Reduktion und Oxydation. Anders verhält

Digitized by Google

es sich mit den Chloraten. Es gelingt, eine Chlorkaliumlösung elektrolytisch bis zu einem hohen Prozentsatz in Kaliumchloratlösung überzuführen. Auch hier muss man durch Wahl einer möglichst hohen Kathodenstromdichte die Reduktionsverluste auf ein Minimum herabzudrücken suchen, während man dagegen gleichzeitig durch eine geringe Anodenstromdichte die Oxydation des als Zwischenprodukt erzielten Hypochlorits herbeiführt. Um die Reduktionsverluste zu vermindern, verwenden Gall und Montlaur eine Membran und verlegen die Bildung des Hypochlorits und Chlorats ganz in die Anodenkammer. Sie führen der Anode in der Zeiteinheit nur soviel freies Alkali von der Kathode her zu, als durch das entwickelte Chlor in Chlorat übergeführt wird. Die Verwendung einer Membran mit allen ihren Unannehmlichkeiten kann man jedoch umgehen, wenn man die Elektrolyse in alkalischer Lösung durchführt. In diesem Falle zeigt sich ein ganz neues Bild: während nämlich bei der Arbeit in neutraler Lösung stets Hypochlorit als Zwischenprodukt auftritt, entsteht in alkalischer Lösung das Chlorat direkt! Das Hypochlorit verschwindet fast vollständig, und damit ist der schädlichen Reduktionswirkung des Stromes die Basis entzogen, da Chlorat in alkalischer Lösung nicht in nennenswerter Weise reduziert wird. Die Ausbeuten sind daher bedeutend günstiger als bei der Verwendung von neutraler Lösung. Gleichzeitig mit der Chloratbildung und anscheinend direkt hiemit zusammenhängend verläuft eine Wasserzersetzung, und zwar scheint es am günstigsten zu sein, wenn etwa 30 bis 40 % des angewandten Stromes Wasserzersetzung bewirken.

Die elektrolytische Fabrikation von Kaliumchlorat nach dem erwähnten Verfahren von Gall und Montlaur wird in Vallorbes (Schweiz) und Månsbo (Schweden) ausgeführt. Am erstgenannten Orte liefern 10 Dynamos von je 160 Pferdekräften, sowie 2 Dynamos von je 700 Pferdekräften den elektrischen Strom, welcher in 270 Bädern die Ueberführung des Chlorkaliums in Kaliumchlorat bewirkt. Der schwedischen Fabrik steht eine Wasserkraft von 6000 Pferdekräften zu Gebote. Die erzeugte Ware ist sehr rein. Ein grosser Vorteil der elektrolytischen Fabrikation liegt darin, dass keinerlei Abfallprodukte entstehen; sie wird mit Sicherheit binnen kurzem das alte Verfahren völlig verdrängen.

Ein neues kräftiges Oxydationsmittel, welches wir der Elektrolyse verdanken, ist das überschwefelsaure Ammon. Es wird bereits fabrikmässig nach dem Verfahren von Elbs gewonnen und findet steigende Verwendung.

Digitized by Google

Für Bleichereizwecke ist in einigen Orten der Hermiteprozess in Gebrauch. Eine verdünnte Kochsalz- oder Chlormagnesiumlösung wird ohne Membran mit Platinanoden zersetzt. Es entsteht eine Lösung von unterchlorigsauren Salzen, welche direkt oder nach Zusatz von Säure als Bleichküpe verwendet wird. Apparate hierzu sind ausser von Hermite auch von Gebauer und Knöfler, sowie von Kellner konstruiert worden.

Dem Chlor reiht sich als Bleichmittel in jüngster Zeit das Ozon an. Siemens und Halske haben sich einen Apparat patentieren lassen, mit dem sie auf einfache Weise beliebige Mengen Ozon zu erzeugen versprechen. Pro Pferdekraft und Stunde erhält man 20 g Ozon. Berücksichtigt man die ausserordentlich grosse Bleichkraft des Ozons, sowie den Umstand, dass sich ein Ueberschuss, im Gegensatz zum Chlor, ohne alle Chemikalien entfernen lässt, so kann man der Weiterentwickelung dieser Angelegenheit nur mit Spannung entgegensehen. Die auf der Berliner elektrochemischen Versammlung vorgezeigten Proben berechtigen zu grossen Hoffnungen.

Die Bleicherei bildet uns naturgemäss den Uebergang zu den Farbstoffen und der organischen Chemie überhaupt. Während die anorganisch-chemische Technik bereits mannigfache Anwendungen der Elektrolyse aufzuweisen hatte, ist auf dem grossen Gebiet der organischen Chemie noch sehr wenig gethan worden. Es mag dies teilweise daran liegen, dass überhaupt die Reaktionen zwischen organischen Körpern nicht so einfach verlaufen, als zwischen anorganischen Stoffen, der Hauptgrund aber ist sicherlich der, dass einige rohe Orientierungsversuche nicht ermutigend verliefen.

Der Aufschwung der Chemie datiert erst seit der Zeit, als man die Wage zur Hand nahm und alle Vorgänge quantitativ verfolgte. Etwas ganz Analoges möchte ich von elektrochemischen Versuchen behaupten. Man hat bisher noch viel zu wenig den quantitativen Verlauf der Elektrolysen beobachtet; man hat, verleitet durch den anscheinend glatten Gang mancher anorganischer Elektrolysen, diese Prozesse mit einer gewissen Oberflächlichkeit behandelt. Nimmt man aber Ampèremeter und Wage zur Hand, so ergibt sich, gewöhnlich zur grossen Ueberraschung, dass wirklich einfache Reaktionen zu den Seltenheiten gehören. Da findet man, dass bei der als Typus einer einfachen Elektrolyse bekannten Zersetzung von Kupfervitriol bis zu 20 % des Stromes zur Bildung und Zerstörung von Ueberschwefelsäure verbraucht werden können, dass bei der Zerlegung einer Chloralkalilösung, wie wir gesehen haben, nicht weniger als acht verschie-

Digitized by Google

dene Prozesse durcheinander gehen u. a. m. Durch solche sekundäre Prozesse wird natürlich die Stromausbeute ganz wesentlich herabgedrückt. Hat man dergleichen Nebenreaktionen einmal erkannt, so wird deren weiteres Studium in der Regel bald ersehen lassen, unter welchen Umständen jede derselben mehr hervortritt; weiterhin ergeben sich daraus die Bedingungen, welche herbeizuführen sind, um die Reaktion zum überwiegenden Teile in einem ganz bestimmten, gewünschten Sinne verlaufen zu lassen. Dieses Studium fehlt noch durchaus für die organische Elektrolyse. Der Experimentator auf diesem Gebiete muss einmal im stande sein, Spannung und Stromstärke in beliebige, von ihm gewünschte Grenzen zu bannen, dann muss er mit dem Ampèremeter und der Wage sich jederzeit Rechenschaft zu geben suchen über die qualitative und quantitative Thätigkeit des elektrischen Stromes. Ohne quantitatives Studium wird man nie erfolgreich an organische Stoffe herangehen können, man wird sonst stets derartige Gemenge von Reaktionsprodukten erhalten, dass eine praktische Anwendung des Verfahrens gänzlich ausgeschlossen ist. Die bekannten Arbeiten von Goppelsröder über die elektrolytische Bildung von Farbstoffen zeigen die Möglichkeit, etwas zu erreichen, der richtige Weg dazu muss aber erst noch gesucht werden.

Dass man in technischen Kreisen der Angelegenheit rege Aufmerksamkeit schenkt, beweist der Umstand, dass sich die meisten Farbenfabriken in den letzten Jahren mit Dynamomaschinen und elektrischen Laboratorien versehen haben.

Auch in der Gerberei ist die Anwendung der Elektricität versucht worden, doch ist noch nicht völlig klargelegt, ob es sich hier um wirkliche chemische Reaktionen handelt, oder ob der Strom nur das osmotische Eindringen der Gerbstoffe in das Zellgewebe des Leders begünstigt.

Mit dem Bericht, dass Schering in Berlin auf elektrochemischem Wege erzeugtes Jodoform in den Handel bringt, welches wegen seiner physikalischen Beschaffenheit gern gekauft wird, und der Notiz, dass die Farbenfabrik vormals F. Bayer u. Co. in Elberfeld die elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper durchführt, dürften so ziemlich alle Verwendungen berührt worden sein, welche die Elektrolyse in der organisch-chemischen Technik gefunden hat, oder, vorsichtiger ausgedrückt, deren Verwendung in die Oeffentlichkeit gedrungen ist. Viel ist es noch nicht, aber gerade darum bietet sich für den Chemiker in der organischen Elektrolyse noch ein grosses Feld interessanter und wahrscheinlich auch gewinnbringender Thätigkeit.

Digitized by Google

Wissenschaftliche Arbeiten über organische Elektrolyse, zum Teil von hervorragender Bedeutung, liegen bereits in grösserer Anzahl vor; ein späteres Heft dieser Sammlung wird hierüber ausführlicher berichten.

Ueberblicken wir nochmals die bisherigen Bemühungen, die Elektricität der chemischen Industrie nutzbar zu machen, so müssen wir sagen, dass bereits zahlreiche Anwendungen gemacht worden sind und in verhältnismässig kurzer Zeit viel erreicht worden ist. Manche Hoffnungen haben sich allerdings nicht erfüllt, man hat eben manchmal von der Elektricität zuviel verlangt. Wo man an technischen Schwierigkeiten bisher scheiterte, bleibt immer noch die Hoffnung, dass man dieselben allmählich wird überwinden lernen. Ein wesentliches Hindernis liegt zur Zeit noch in den Gestehungskosten des elektrischen Stromes. Wie die Verwendung der Dynamomaschinen an Stelle der galvanischen Batterieen das Anwendungsgebiet der Elektrolyse wesentlich erweitert hat, so werden sicherlich noch weitere grosse Gebiete für die Elektrolyse erobert werden, wenn einmal die direkte Ueberführung der Wärme in Elektricität gelingen sollte. Viel versprechende Anfänge sind ja gemacht. Vorläufig ist die billigste Erzeugung des elektrischen Stromes die durch Wasserkraft, und so sehen wir gegenwärtig grosse elektrotechnische und elektrochemische Etablissements in wasserreichen Gebirgsländern entstehen. Die Schweiz und Skandinavien haben durch ihre mächtigen Wasserkräfte einen ganz bedeutenden Vorsprung für die elektrochemische Industrie, es liegt daher stark die Möglichkeit vor, dass uns in diesen Ländern eine gefährliche Konkurrenz entsteht. Sollte einmal das grosse thermoelektrische Problem gelöst werden, so wird eine zweite Wanderung der elektrochemischen Industriecentren stattfinden, nämlich an die Kohlengruben. Dann wird mancher elektrochemische Prozess durchführbar sein, von dem man heute mit Bedauern sagen muss: er ist zu teuer! Hierauf können wir jedoch nicht warten, sondern müssen bestrebt sein, auf andere Weise die Schwierigkeiten zu besiegen. So unerfreulich auch ein ungünstiges kaufmännisches Rechenexempel oft sein mag, die Geschichte der Technik lehrt, dass es in vielen Fällen der Sporn war, den menschlichen Scharfsinn die höchsten Triumphe feiern zu lassen!

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Erster Band.

Mit 191 Abbildungen.

gr. 8.

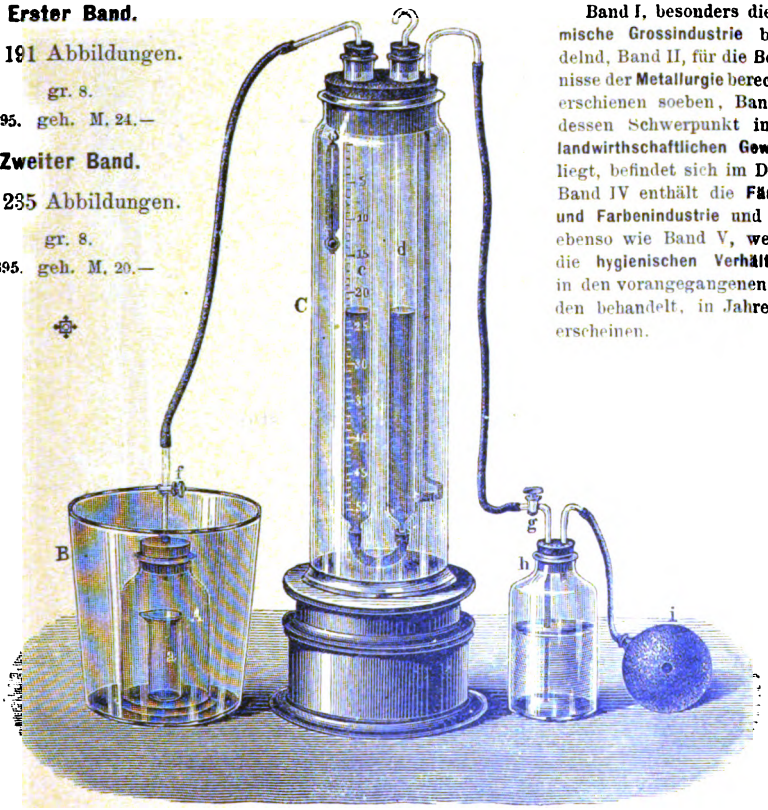
1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.

Mit 235 Abbildungen.

gr. 8.

1895. geh. M. 20.—

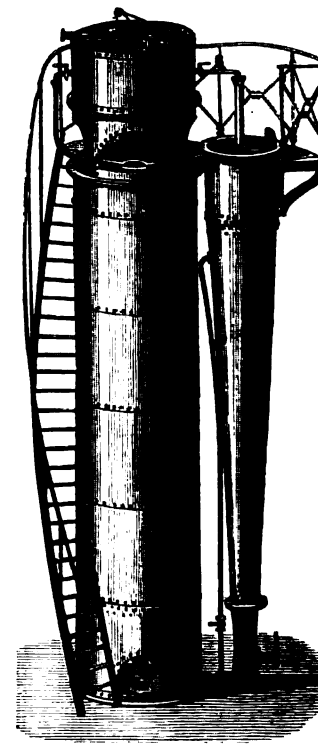


Band I, besonders die **chemische Grossindustrie** behandelnd, Band II, für die **Bedürfnisse der Metallurgie berechnet**, erschienen soeben, Band III, dessen Schwerpunkt **in den landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, befindet sich im Druck, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie** und wird ebenso wie Band V, welcher die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen Bänden behandelt, in Jahresfrist erscheinen.

Die **„Chemiker-Zeitung" 1895 Nr. 40** äussert sich über Band I wie folgt: Das vorliegende **Handbuch nimmt eine Mittelstellung** ein zwischen den kleineren Lehrbüchern und den grösseren **vielbändigen Werken der chemischen Technologie** und soll demgemäss sowohl **vorgeschrittenen Studirenden, als auch dem Praktiker** zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. **Der Herausgeber ist in diesem Werke im Allgemeinen** von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er **in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie"** eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel **eine möglichst selbstständige**, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Digitized by Google

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fachmännern, die zum grossen Theile in der Praxis stehen, war es möglich, ein wirklich praktisches Werk zu schaffen. Wenn auch nicht alle Capitel unter einander gleichwerthig sind, denn der eine der Mitarbeiter hat sich einer grösseren Ausführlichkeit befleissigt, als der andere, so ist doch in dem Handbuche, dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk von unverkennbar praktischem Werthe dargeboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Die einzelnen Gegenstände sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige geschichtliche Notizen gegeben werden, hierauf folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über ihr Vorkommen und die Methoden zu deren Untersuchung. Die technischen Operationen, die Apparate, besondere Vorsichtsmassregeln finden eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bildlich dargestellt, die Eigenschaften der Producte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind im Allgemeinen ausführlich beschrieben, auch sind die wirthschaftlichen, sowie die statistischen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige nach Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue werthvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesammtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.



Die **„Chemiker-Zeitung" 1895, Nr. 61**, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie" haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capitel findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesammtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesammtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirthschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermaassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbändige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik, welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capitel sind geschichtliche Notizen über die Entwickelung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirthschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen. **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1895.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *4. Heft.

ARGON UND HELIUM

ZWEI NEUE GASFÖRMIGE ELEMENTE.

VON

Dr. MARTIN MUGDAN.

MIT 10 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

Chemische Präparatenkunde

von

DR. A. BENDER und **DR. HUGO ERDMANN,**

Chemiker in Berlin. Prof. in Halle a. S.

Zwei Bände.

Band I: **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate**

von **Dr. A. Bender.**

Mit 102 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Band II: **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate**

von **Prof. Dr. Hugo Erdmann.**

Mit 41 Abbildungen. gr. 8. 1894. geh. M. 14.—

Der organische Theil dieser Präparatenkunde hat den Vorzug, dass die gegebenen Vorschriften zu den einzelnen Präparaten vom Verfasser selbst durchgearbeitet sind. Die in der Literatur zuweilen nur unbestimmt und ungenau skizzirten Punkte, auf welche es gerade mit Rücksicht auf die Ausbeute oder überhaupt auf einen richtigen Verlauf der Reaction ankommt, sind hier präcis und bestimmt gefasst, und der Autor ist mit Erfolg bemüht gewesen, das Buch für die praktische Darstellung der Präparate in jeder Hinsicht brauchbar zu machen. Besondere Sorgfalt ist auch auf die Reactionen und Merkmale verwendet worden, durch welche die Reinheit des fertigen Präparates erkannt und nachgewiesen werden kann. Bei der Eintheilung des Stoffes wurde die Anordnung getroffen, dass die stickstoffhaltigen und die schwefelhaltigen Körper als charakteristisch abgesondert, die halogenhaltigen dagegen mit den Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten zusammen abgehandelt wurden. In der Nomenclatur hat der Verfasser die Beschlüsse des Genfer Congresses berücksichtigt. In einleitenden Worten entwickelt der Verfasser seine Erfahrungen über die praktische Einrichtung von Laboratorien zur Darstellung organischer Präparate, die insofern einige Beachtung verdienen, als in sehr vielen Universitätslaboratorien auf diese wichtigen Uebungen leider wenig Sorgfalt verwendet wird. Das vorliegende Werk ist jedenfalls für den ihm bestimmten Zweck, für den Gebrauch im Laboratorium, bestens zu empfehlen. *Chemiker-Zeitung 1894, Nr. 94.*

Digitized by Google

Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente.

Von

Dr. Martin Mugdan [1]).

Mit 10 Abbildungen.

Argon.

Die anorganische Chemie steht seit den Tagen von Berzelius, Gay-Lussac und Davy in ihrem Thatsachenmateriale so gut wie vollendet da. Die Folgezeit konnte den Arbeiten der grossen Entdecker jener Zeit nur weniges und relativ unwesentliches hinzufügen. In der anorganischen Chemie hatte schon in den dreissiger Jahren das Experiment seine Aufgabe so gut wie beendet; das weitere lag der Spekulation ob, die das rasch und glänzend gesammelte Material vom Standpunkte der Avogadroschen Lehren aus in die Fächer des Mendelejeff-Lothar Meyerschen Systems ordnete. Wohl stellten sich noch hie und da neue Elemente ein, aber es waren sehr seltene Körper, die das Gesamtbild nicht mehr verschoben; das periodische Gesetz hatte sie zumeist angekündigt, und sie wurden erwartet. Damit hatte die anorganische Experimentalchemie ein aktuelles Interesse verloren. Der Boden schien abgebaut und grosse Erfolge, denen ähnlich, welche die Wissenschaft begründet hatten, mit den zu Gebote stehenden Methoden der Forschung seit vielen Decennien kaum mehr zu erhoffen.

Es hat daher wohl nie eine chemische Thatsache so überrascht

[1]) Herrn Prof. W. Ramsay, welcher durch freundliche Uebersendung von Sonderabdrücken diese Arbeit erleichtert hat, spricht der Verf. an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank aus.

Digitized by Google

und ist im Anfange so unmöglich erschienen, wie die Entdeckung, durch die Lord Rayleigh und William Ramsay vor zwei Jahren diejenige chemische Lehre umstiessen, die als die älteste, elementarste und gewisseste gegolten hatte, die Lehre von der Zusammensetzung der Luft, welche bis dahin als ebenso gewiss dastand, wie die Zusammensetzung des Wassers oder etwa die elementare Natur des Chlors. Es sollte in der Luft, deren Untersuchung, von den ersten Forschern ausgeführt, als Muster exakter wissenschaftlicher Arbeit dastand, ein Körper in einer Menge von 1 in 100 vorhanden und bis heute verborgen geblieben sein. Bedenken wir, dass dies den Vorwurf eines Analysenfehlers in sich schliesst, der weit über die für chemische Methoden zulässige Grenze hinausgeht! Es erschien auch kaum denkbar, dass man täglich etwa 20 l eines Gases atmete, das sich uns in keiner Weise zu erkennen gab. So merkwürdig, wie die Entdeckung eines neuen Luftbestandteils an sich, mussten seine Eigenschaften sein, dass er sich unserer Beobachtung so völlig entziehen konnte. In der That zeigt sich der Körper durch keine Reaktion, durch keine Verbindung an, ein Verhalten, das ihm den Namen Argon (von ἀν ἔργον = unthätig) eingetragen hat. Seine Eigenschaften aber fallen auch sonst so völlig aus dem Rahmen des Bekannten heraus und widersprechen so sehr unsern gewohnten Grundanschauungen, dass die Entdeckung des Körpers von den grössten Folgen vor allem für unsere allgemeinen chemischen Vorstellungen sein muss. Aber damit nicht genug! Es spielte ein glücklicher Zufall bald darauf dem einen der beiden Entdecker das Helium, jenen lang erwarteten geheimnisvollen Bestandteil der Sonne und Fixsterne, in die Hand, und es zeigte sich das Helium oder vielmehr die Gase, die sich unter diesem Namen verbergen, dem Argon auf das naheste verwandt. Was beim Argon gewissermassen als eine Anomalie gegolten hatte, erwies sich damit als eine wahrscheinlich auf viele Fälle verbreitete Regel, so dass die Chemie nunmehr mit einer ganz neuen Art von Körpern zu rechnen haben wird. —

Bereits im Jahre 1892 [1]) hatte Lord Rayleigh gefunden, dass die Dichte des Stickstoffs schwankend sei je nach seiner Herstellungsweise. Stickstoff, der aus sorgfältig gereinigter atmosphärischer Luft mit Hilfe von glühendem Kupfer bereitet war, zeigte sich stets um etwa $^1/_{1000}$ schwerer als ein Gas, das (nach einem Verfahren von Lupton) durch Ueberleiten von mit Ammoniak gesättigter Luft über glühendes

[1]) Nature 46. p. 512.

Digitized by Google

Kupfer dargestellt war. Als statt atmosphärischer Luft im letzteren Falle mit Ammoniak gesättigter Sauerstoff angewandt wurde, so dass nur „Ammoniakstickstoff" entstehen konnte, sank die Dichte sogar um 0,5% unter den für „Luftstickstoff" gewonnenen Wert.

Der Liter „atmosphärischen" Stickstoffs wog nun stets, mochte er mit Hilfe von Kupfer, Eisen oder durch Eisenoxydulhydrat dargestellt sein, fast genau 1,2572 unter normalen Bedingungen [1]). Stickstoff aus reinen chemischen Verbindungen, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetriger Säure, Ammoniak und Harnstoff gab dagegen Werte, welche nur um wenige Einheiten der dritten Decimale abwichen von dem Mittelwerte: 1,2505. Der Unterschied gegen den anderen Wert trat also erst in der dritten Decimale zum Vorschein. Aber bei der Genauigkeit der Bestimmung lag er entschieden ausserhalb des Versuchsfehlers. Von besonderem Interesse war das Gewicht des Gases, das aus atmosphärischem Stickstoff durch rotglühendes Magnesium absorbiert worden war: das Magnesiumnitrid wurde durch Wasser zerlegt, das entwickelte Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und die konzentrierte Lösung von Chlorammonium durch Natriumhypochlorit zersetzt. Die Dichte des so gewonnenen Stickstoffs betrug 1,2521, war also nur wenig von der des chemischen Stickstoffs verschieden; auch zeigte eine Chlorbestimmung dieses Chlorammoniums die Identität desselben mit dem gewöhnlichen; und so ist der Schluss gerechtfertigt, dass rotglühendes Magnesium aus atmosphärischem Stickstoff ausser Stickstoff kein anderes Gas absorbiert, das fähig wäre, mit Wasserstoff eine basische Verbindung zu bilden.

Die Frage war nun: ist der chemische Stickstoff mit seinem geringen spezifischen Gewicht durch ein anderes, leichtes, oder der atmosphärische Stickstoff durch ein schwereres Gas verunreinigt? — Man konnte vermuten, dass Wasserstoff dem chemischen Stickstoff trotz der Behandlung mit glühendem Kupferoxyd noch in geringer Quantität beigemischt war. Aber als man absichtlich dem schwereren Gase Wasserstoff beimischte und es in derselben Weise mit Kupferoxyd behandelte, änderte sich sein ursprüngliches Gewicht nicht. So wurde es klar, dass die Differenzen nicht der Anwesenheit bekannter Stoffe zugeschrieben werden konnten. Es wurde nun die Annahme gemacht, das N_2 des chemischen Stickstoffs habe eine teilweise Dissociation

[1]) Dies und das folgende: siehe Argon, ein neuer Bestandteil der Atmosphäre, von Lord Rayleigh und W. Ramsay, Proc. of the R. Soc. 57, p. 265; deutsch: Z. f. phys. Chem. 16, p. 344 u. ff. Ausführlicher: Phil. Transactions of the R. Soc. Vol. 186, 1895, p. 187 ff.

Digitized by Google

(vielleicht vom status nascens her) erfahren, was das niedrige spezifische Gewicht erklärt hätte. Aber weder chemischer, noch atmosphärischer Stickstoff änderte, der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt, das Volumen: Man hätte den durch Dissociation entstandenen Stickstoffatomen eine starke chemische Wirksamkeit und deshalb Neigung zur Wiedervereinigung zuschreiben müssen. Auch blieb das Volumen des chemischen Stickstoffs während acht Monate langer Aufbewahrung völlig unverändert.

Es schien nun nur die eine Möglichkeit[1]) zu bleiben, das Vorhandensein eines neuen Gases anzunehmen. Im chemischen Stickstoff konnte — denn er stammte aus unzweifelhaft einheitlichen Verbindungen — eine solche Beimischung nicht vorhanden sein. Es war also notwendig, die Anwesenheit eines bislang nicht bekannten schwereren Gases in dem atmosphärischen Stickstoff und der Atmosphäre anzunehmen.

Diesem Resultate stand nun die herrschende Lehre von der Zusammensetzung der Luft gegenüber. Aber bei Prüfung des Beweises dieser Lehre zeigte sich das Ueberraschende, dass jene nunmehr fast hundertjährigen Versuche Cavendishs eher ein Beleg für die neue Ansicht waren. Cavendish beweist, dass die „phlogistisierte Luft" (d. h. von Sauerstoff befreite Luft) identisch sei mit dem Bestandteile der Salpetersäure dadurch, dass er Sauerstoff und Luft bei Gegenwart von Kalilauge dem elektrischen Funken aussetzt, wobei sich salpetrige Säure bildet. Die heute aufs neue berühmt gewordene Mitteilung Cavendishs lautet:

„Soweit die bis jetzt veröffentlichten Versuche reichen, wissen wir von dem phlogistisierten Teil unserer Atmosphäre wenig mehr, als dass er durch Kalkwasser, kaustische Alkalien und Salpeterluft (nitrous air) nicht vermindert wird; dass er weder Feuer noch Leben in Tieren unterhalten kann, und dass sein spezifisches Gewicht nur wenig geringer als das der gewöhnlichen Luft ist. Obgleich nun die salpeterige Säure, mit Phlogiston vereinigt, sich in Luft verwandelt, die alle diese Eigenschaften besitzt, und obgleich man folglich annehmen kann, dass wenigstens ein Teil der phlogistisierten Luft der Atmosphäre aus dieser Säure und Phlogiston besteht, so ist es doch noch sehr zweifelhaft, ob das Ganze so zusammengesetzt ist, oder ob nicht in Wahrheit viele verschiedene Stoffe von uns unter dem Namen

[1]) Die Annahme, dem atmosphärischen Stickstoff sei N_3 beigemischt, wird von Rayleygh und Ramsay nicht erörtert.

Digitized by Google

„phlogistisierter Luft" zusammengefasst werden. Ich machte daher einen Versuch, um festzustellen, ob eine gegebene Menge phlogistisierter Luft der Atmosphäre vollständig in salpetrige Säure zurückverwandelt werden könnte, oder ob ein Rückstand anderer Natur bliebe, der diesen Wechsel nicht mitmachte. Die angestellten Versuche entschieden diese Frage bis zu einem gewissen Grade, denn der bei weitem grösste Teil der in die Röhre gelassenen Luft verlor seine Elastizität; da jedoch ein Teil unabsorbiert zurückblieb, schien es nicht sicher, ob er gleicher Natur wäre oder nicht. Um dies zu entscheiden, verminderte ich eine Mischung dephlogistisierter und gewöhnlicher Luft in derselben Weise wie vorher bis auf einen kleinen Teil ihrer ursprünglichen Menge. Dann fügte ich dephlogistisierte Luft hinzu, um soviel als möglich von der in der Röhre zurückgebliebenen phlogistisierten Luft zu zersetzen, und liess den Funken einwirken, bis keine weitere Verminderung mehr stattfand. Nachdem ich auf diese Weise soviel von der phlogistisierten Luft verdichtet hatte, als ich konnte, liess ich die dephlogistisierte Luft durch eine Lösung von Schwefelleber absorbieren, wonach nur ein kleiner Teil Luft zurückblieb, der sicher nicht mehr als $^1/_{120}$ von der in die Röhre gelassenen phlogistisierten Luft betrug; ist nun ein Teil der phlogistisierten Luft unserer Atmosphäre verschieden von der übrigen und nicht in salpetrige Säure zurückzuverwandeln, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass dieser Teil nicht mehr als $^1/_{120}$ des Ganzen betragen kann."

Dieser Rückstand war, wie nun Lord Rayleigh und Ramsay zeigen können, in der That das neue Gas, das Cavendish also danach bereits in Händen hatte. Freilich dachte dieser, für den es sich damals noch hauptsächlich um Feststellung des Stickstoffs in der Luft handelte, nicht daran, diesen Rest zu untersuchen; auch konnte er bei den geringen Mitteln, die er besass, nicht daran denken. Für die Entdecker des Argons galt es jetzt, in grossem Massstabe und bequemer als Cavendish, der an wenigen Kubikcentimetern Luft seinen Versuch durch Wochen hindurch fortführen musste, die bekannten Gase aus der Luft zu entfernen. Dazu erwies sich besonders rotglühendes Magnesium, das sich mit Stickstoff zu Magnesiumnitrid Mg_3N_2 vereinigt, als geeignet. Daneben liess sich die alte Methode Cavendishs soweit vervollkommnen, dass sie als ebenso zweckmässig bezeichnet wird. Ersteres Verfahren lag in den Händen von Ramsay, der es vorgeschlagen hatte, letzteres wandte Lord Rayleigh an.

Einige Vorversuche nach diesen Methoden dienten zur Orien-

Digitized by Google

tierung und gaben ein vielversprechendes Resultat: der geringe Rückstand, der bei der Funkenmethode blieb, zeigte nämlich, in ein Geislerrohr eingefüllt, ein unbekanntes Spektrum, und einige Versuche, den Rückstand durch Magnesium zu isolieren, ergaben ein Gas, dessen Dichte bei fortgesetzter Behandlung mehr und mehr stieg und schliesslich, auf Wasserstoff bezogen, etwa 19 betrug.

Im übrigen suchen die Verfasser zu zeigen, dass chemischer Stickstoff bei diesen Reaktionen einen solchen Rückstand nicht hinterlässt. Leider gelang der Nachweis nicht mit der wünschenswerten Schärfe. 5 bis 6 l Stickstoff, aus Ammoniumnitrit bereitet, liessen, nach der Funkenmethode behandelt, einen Rückstand von 3,5 ccm, der Argon war, also weniger als $^1/_{10}$ % (während atmosphärischer Stickstoff ca. 1 % enthält); und 15 l, mit Magnesium behandelt, ergaben in einem allerdings etwas fehlerhaften Versuche einen Rest von gleichfalls 3,5 ccm = 0,025 %. Als Quelle dieses Argons muss das Wasser angesehen werden, welches Argon nicht unbeträchtlich löst (s. u.).

Das Verfahren, das nach vielen Versuchen zur Darstellung des neuen Gases im grösseren Massstabe angewandt wurde, war das folgende: Luft wird vermittelst glühenden Kupfers von Sauerstoff befreit. Der Rückstand geht aus einem Gasometer durch eine Verbrennungsröhre mit Kupfer, das zur Rotglut erhitzt ist, um die letzten Reste von Sauerstoff zu entfernen; das ausströmende Gas wird durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet, nachdem es vorher durch eine schmale, mit Schwefelsäure gefüllte U-Röhre gegangen ist, um den Gasstrom anzuzeigen. Von da kommt es in eine andere Verbrennungsröhre, die vollständig mit Magnesiumdraht gefüllt und bis zum beginnenden Schmelzen des Glases erhitzt ist. Die Absorption geht dann unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Eine Magnesiumröhre kann 7 bis 8 l Stickstoff absorbieren. Aus dieser Röhre tritt das Gas, dessen Geschwindigkeit nach der Absorption durch ein zweites U-Rohr mit Flüssigkeit gemessen werden kann, in einen kleinen Gasometer, in welchem sich nun die Mischung von Argon und Stickstoff ansammelt. Aus 157 l atmosphärischen Stickstoffs wurden so ca. 2,5 l des argonreichen Gases erhalten.

Um dieses Gas nun völlig von Stickstoff zu befreien, diente der im folgenden beschriebene sinnreiche Apparat, welcher bewirkt, dass das Gas im fortwährenden Kreislaufe immer wieder mit glühendem Magnesium in Berührung gebracht wird (s. Fig. 1).

Den Zirkulator stellt A dar. Er besteht aus einer Art Sprengelscher Pumpe (a), die mit dem Quecksilberbehälter (b) in Verbindung

Digitized by Google

steht. Das Quecksilber fällt in das Gefäss (c), wo es die bei (a) aus dem Rohrsystem des Hauptapparates angesogene Luft wieder in diesen hineindrückt. Das Quecksilber fliesst dann über nach (d), von wo es, wenn sein Niveau bis zur unteren Mündung des Rohres (f) gestiegen ist, durch eine Wasserluftpumpe beständig in kleinen Säulchen gehoben wird und wieder nach (b) gerät. Dort beginnt der Kreislauf von neuem, so dass der Apparat automatisch ohne Aufsicht funktionieren kann. Das zirkulierende Gas geht aus dem Gasometer B in den Zirkulator und zunächst durch das glühende Rohr C, das je zur Hälfte Kupfer und Kupferoxyd enthält, um geringe Mengen von

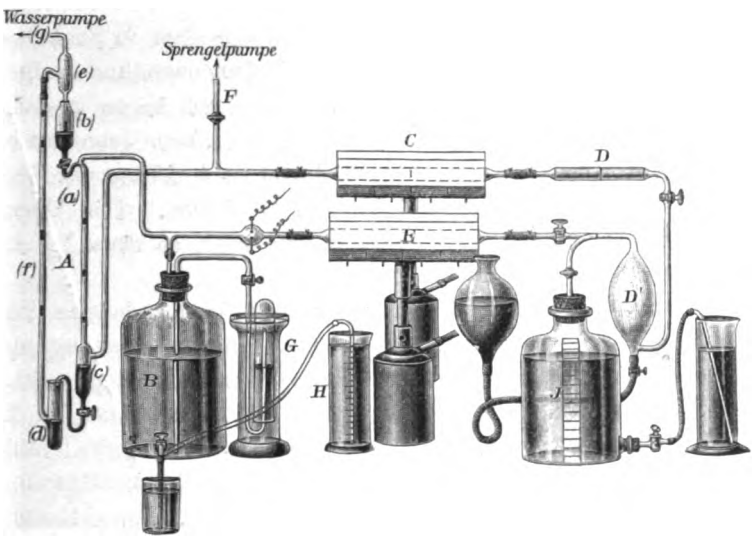


Fig. 1.

Sauerstoff und Wasserstoff zu entfernen, darauf durch D, das zur Absorption von Kohlensäure und Wasser halb mit Natronkalk, halb mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist. Es folgt das kleine Reservoir D', aus dem das Argon, wenn die Absorption aufgehört hat, durch ein Quecksilbergefäss in den kleinen Gasbehälter J gebracht werden kann. Dann passiert das Gas das Verbrennungsrohr E, welches mit drahtförmigem Magnesium vollgestopft ist. Dahinter zeigt eine kleine Kugel mit Elektroden bei Anwendung eines Induktionsstromes das Spektrum des passierenden Gases. Danach fliesst das Gas wieder in den Zirkulator. Um das Magnesiumrohr zu wechseln, was häufig geschehen muss, werden alle Hähne geschlossen und das Heizgas ab-

Digitized by Google

gedreht. Die in der Rohrleitung vorhandenen Gase werden durch eine Sprengelpumpe bei F abgesaugt, gesammelt, nach G gebracht und von da in B wieder eingeführt. Das Magnesiumrohr wird nun gewechselt, das Rohrsystem wieder evakuiert und das unreine Argon aus dem Reservoir B von neuem in das Röhrensystem eingelassen. Die Operationen werden nun bis zum Ende der Absorption fortgesetzt. Nach Massgabe der Stickstoffabsorption strömt aus dem Messgefäss H mit Argon gesättigtes Wasser in B ein und gestattet, die Geschwindigkeit der Absorption zu messen. Dieselbe geht am Ende sehr langsam vor sich, so dass schliesslich nur 4 bis 5 ccm pro Stunde verschwinden, während am Anfang ca. 7 l pro Stunde absorbiert werden. Zuletzt wird das Magnesiumrohr bis zur Verdampfung und Sublimation des Magnesiums erhitzt und also gasförmiges Magnesium in Reaktion mit dem Stickstoff gebracht. Hat jede weitere Volumenabnahme aufgehört, so wird das Gas nach J übergeführt und über mit Argon gesättigtem Wasser oder über Quecksilber aufbewahrt. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche ergaben 100 l Stickstoff nach Abzug der Verluste durch Absorption im Wasser 1,11 Vol. % Argon. Die Operation dauert mehrere Tage und in einer Woche kann so etwa 1 l Argon, also weniger als 2 g, erhalten werden.

Die Methode Cavendishs erwies sich in Rayleighs Händen nach einigen Verbesserungen, besonders was die Stromerzeugung betrifft, schliesslich als ebenso zweckmässig[1]) zur Isolierung des Argons, wie die Magnesiummethode. Der Apparat bestand aus einem De Meriteusschen Stromwechsler, der durch eine Gasmaschine in Thätigkeit versetzt wurde. Der Strom wurde durch eine Rumkorffspirale von mittlerer Grösse zu hoher Spannung transformiert. Den Absorptionsapparat zeigt Fig. 2. A ist ein Glaskolben von ca. 1500 ccm Kapazität, die mit dem Halse nach unten in einer tiefen Krause mit Alkalilauge B steht. Die Elektroden E sind aus starkem Platindraht, der durch U-förmige isolierende Glasröhren D D geführt ist. Die Biegungen derselben sind mit Quecksilber angefüllt. Das Rohr C dient zur Kommunikation mit einem Gasbehälter, welcher das Luftsauerstoffgemisch enthält. Der Funken selbst springt dicht über der Flüssigkeitsoberfläche über. Ist der Apparat in Thätigkeit, so verbrennt der Stickstoff mit dem Sauerstoff zu salpetriger Säure in einer vollkommenen Flamme, welche sich von einer Elektrode zur anderen erstreckt. Die Wärmetönung des Prozesses ist zu gering, um allein die Flamme

[1]) Vergl. auch Rayleigh, Nature 52, p. 159.

Digitized by Google

auf der Entzündungstemperatur zu halten. Die dazu nötige Temperatur liefert der elektrische Strom [1]). Wird dieser unterbrochen, so verlischt die Flamme. Wenn die zugeführten Gase in dem richtigen Verhältnis gemischt sind, beträgt die Absorption ca. 700 ccm pro Stunde. Während 9 Tagen wurden so ca. 8000 ccm Luft mit 9000 ccm Sauerstoff behandelt. Es blieb dann ein Rückstand von 700 ccm, der während 2 Stunden im Funkenstrome nicht mehr abnahm, und mit dem Spektroskop untersucht, die gelbe Stickstofflinie nicht mehr zeigte. Das Gas wird dann in einem kleinen Apparate mit Wasserstoff zur Entfernung des Sauerstoffs und mit Sauerstoff zur Entfernung des Wasserstoffs verpufft, je nachdem der durch das Spektrum beobachtete Funke das Vorhandensein des einen oder des anderen Gases zeigte. Es war auf keine Weise möglich, das Volumen unter 65 ccm zu bringen. Dieser Rest war dann reines Argon und zeigte nicht mehr das Spektrum bekannter Stoffe.

Fig. 2.

Fig. 3 zeigt einen Apparat, in welchem die Absorption auf 3 l in der Stunde gesteigert werden konnte. Die Einrichtung ist ohne weiteres verständlich. C und D sind Röhren zum Zu- und Abfluss der Gase, G und H die Elektroden. Die 6 l fassende Flasche liegt geneigt und ist in ihrem oberen Teil von einem Metallmantel dicht umgeben, in dem Leitungswasser fliesst, welches die Temperatur des Kolbens mässigt.

Bei der Wegschaffung des Stickstoffs zeigt sich eine bemerkenswerte Aenderung des Bogens. Derselbe wird schmäler, und es geht die anfänglich grünliche Farbe in eine schön himmelblaue über, und im Spektroskop zeigen sich die Argonlinien. — Ist auch der Sauerstoff entfernt, so ist die Farbe purpurn.

[1]) Crookes, Chemical News **65**, p. 301.

Digitized by Google

Bei Versuchen in noch grösserem Massstabe, wobei schliesslich 20-Literflaschen in Anwendung kamen, nebst Wechselströmen von 100 Volt, die durch Transformatoren auf 1500 Volt transformiert waren, wurden besondere Vorkehrungen getroffen. Die Wirkung der Stickstoffflamme musste durch eine Platinplatte von den Wänden des Glases zurückgehalten werden. Die Speisung des Apparates durch

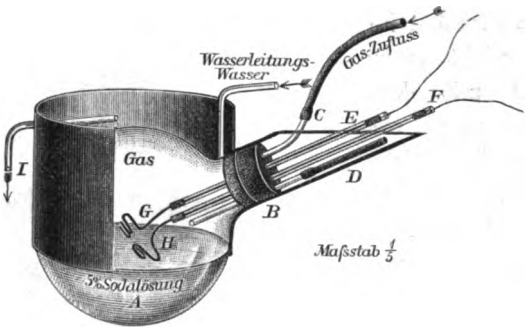


Fig. 3.

eine Gasmischung von 11 Vol. Sauerstoff und 9 Vol. Luft geschah selbstthätig, so dass der Apparat nur geringe Aufmerksamkeit erforderte. Die Absorptionsgeschwindigkeit betrug nunmehr etwa 7 l pro Stunde. Mit diesem Apparate wurden etwa 800 l Gasmischung verarbeitet, was etwa 3 l Argon entspricht [1]).

Da Argon fast die Hälfte schwerer ist als Luft, so schien es aussichtsvoll, zur Konzentration des Argons in der Luft die Atmolyse zu Hilfe zu nehmen. Es wurde durch ein langes System poröser Tonpfeifen hindurch, die in einem evakuierten Kasten lagen, Luft durch eine Flasche aspiriert. Die leichteren Luftbestandteile diffundierten dabei relativ rasch durch die Tonwandungen in den evakuierten Kasten. Die zurückbleibenden argonreicheren Gase gelangen in die Flasche, deren Wirkung so reguliert ist, dass sie nur etwa 2 % der in das Rohrsystem eintretenden Luft auffängt. Die so gewonnene Luft wird nun durch glühendes Kupfer von Sauerstoff, ferner von Wasser und Kohlensäure befreit und gewogen. Der Ueberschuss des Gewichtes dieses Stickstoffs über gewöhnlichen atmosphärischen Stickstoff betrug jedoch bei 2,3 g nur im günstigsten Falle 0,0035 g, also recht wenig. Doch scheint die Methode verbesserungsfähig und wäre dann wohl geeignet, ein zur Argonisolierung geeignetes Ausgangsmaterial zu

[1]) Lord Rayleigh, Z. f. phys. Chem. **19**, p. 364.

Digitized by Google

liefern. Für die Theorie des Argons ist dieser Versuch aber von hoher Bedeutung. Die Möglichkeit, den schwereren Bestandteil aus der Luft ohne Anwendung chemischer Mittel zu konzentrieren, beweist mit Sicherheit seine Präexistenz in der Luft.

Bei dem hervorragenden Interesse, welches das Studium des neuen Gases bietet, und der immerhin grossen Umständlichkeit, die diese Verfahren der Darstellung haben, sind auch von anderer Seite teils Versuche, teils Vorschläge zur bequemen Bereitung des Körpers gemacht worden.

Guntz[1]) hat vorgeschlagen, das nach seiner Methode[2]) elektrolytisch leicht zu gewinnende Lithium anstatt des Magnesiums als Absorptionsmittel anzuwenden. Dasselbe absorbiert bei erhöhter Temperatur (nach Deslandres[3]) sogar bereits in der Kälte) vollständig und mit grosser Begierde unter Erglühen den Stickstoff. Sehr einfach demonstriert nach Guntz folgender Versuch die Gegenwart des Argons in dem atmosphärischen Stickstoff. Ein Schiffchen mit Lithium befindet sich in einem mit Manometer verbundenen Glasrohr, das mit atmosphärischem Stickstoff unter gewöhnlichem Drucke gefüllt ist. Erhitzt man leicht das Lithium, so verbindet es sich momentan mit dem Stickstoff, und das Manometer zeigt einen Druck von etwa 10 mm an. Lässt man neuen Stickstoff eintreten und erhitzt von neuem, so zeigt nach Absorption das Manometer einen Druck von etwa 20 mm. Durch häufiges Wiederholen lässt sich so leicht der Apparat mit Argon anfüllen. Nimmt man denselben Versuch mit chemischem Stickstoff vor, so bleibt zwar bei der ersten Operation gleichfalls ein Druck von 10 mm, derselbe bleibt aber bei Wiederholung der Absorption bestehen. — C. Limb[4]) rät, das Baryum zur Stickstoffabsorption zu verwenden, oder vielmehr eine Mischung von Baryumnatriumfluorid mit metallischem Natrium, welche bei mässiger Temperaturerhöhung unter Baryumbildung reagiert; vorausgesetzt ist, dass Argon nicht mit Baryum reagiert.

Alle anderen Wege der Darstellung aber übertrifft die Methode Maquennes[5]), der gleichfalls die Verwandtschaft der Erdalkalimetalle zum Stickstoff zur Absorption benutzt. Calciumoxyd und Magnesium reagieren nämlich bei Dunkelrotglut energisch unter Bildung von Magnesia und Calcium, das in dieser feinen Verteilung mit grosser

[1]) Compt. rend. **120**, p. 777.
[2]) Compt. rend. **117**, p. 732.
[3]) Compt. rend. **121**, p. 886.
[4]) Compt. rend. **121**, p. 887.
[5]) Compt. rend. **121**, p. 1147.

Digitized by Google

Geschwindigkeit Stickstoff absorbiert. Diese Methode ist der Ramsays bei der Langsamkeit, mit der Magnesium den Stickstoff absorbiert, vorzuziehen. Der von Guntz mit Lithium angestellte Versuch lässt sich nach Maquenne bequemer mit der Mischung von Magnesium und Kalk ausführen. Es ist in der That nach eigener Erfahrung mit Benutzung dieser Methode ein Leichtes, in wenigen Stunden eine Geisslersche Röhre mit Argon zu füllen, wobei man eine Quecksilberluftpumpe nicht nötig hat: Ein Verbrennungsrohr wird zunächst mit einer Schicht des gut getrockneten Gemisches von Magnesium und Kalk beschickt. Der Kalk muss frisch ausgeglüht sein. Die Masse nimmt bei der Reaktion stark an Volumen zu und darf deshalb das Rohr höchstens bis zur halben Höhe erfüllen. Darauf folgt, durch Asbestpfropfen getrennt, eine Schicht geglühten Natronkalks, eine Schicht trockenen Kupferoxyds und zuletzt eine Lage Phosphorsäureanhydrid. An diesem Ende steht das Rohr in Verbindung mit einer Geisslerschen Röhre, welche auch noch ein zweites Ansatzrohr trägt. Die Verbindung geschieht durch einen guten, mit Draht befestigten kurzen Kautschukschlauch. Der ganze Apparat wird aus einem Gasometer mit trockenem, atmosphärischem Stickstoff gefüllt und nun an beiden Enden abgeschmolzen. Durch Erhitzen der Magnesium-Kalkmischung zur Rotglut wird Calcium gebildet und gleichzeitig der Stickstoff neben Spuren von Sauerstoff absorbiert. Indem man gleichzeitig das Kupferoxyd zum Glühen erhitzt, werden allmählich alle Verunreinigungen durch Diffusion an die betreffenden Absorbentien entfernt. Schon nach kurzer Zeit wird das Stickstoffspektrum schwächer und schwächer und verschwindet schliesslich ganz, während die Argonlinien auftreten. Es gelang so jedoch auch während vierstündigen Erhitzens des Kupferoxyds nicht, die Wasserstofflinien zum Verschwinden zu bringen. Schliesslich wird das Geisslersche Rohr abgeschmolzen. Es dürfte sich empfehlen, um die für die Spektralbeleuchtung günstigste Verdünnung zu erhalten, von vornherein den mit Stickstoff gefüllten Apparat mit der Wasserpumpe auf $^1/_2$ Atmosphäre etwa zu evakuieren.

Von B. Brauner[1]) ist vorgeschlagen worden, die Löslichkeit des Argons in Wasser zu seiner Konzentrierung zu benutzen. Er macht auf den von Mallet[2]) konstruierten Apparat zur Sauerstofffabrikation aufmerksam. In diesem wird stark gepresste Luft durch Wasser gepumpt; die in dem Wasser gelösten Gase werden ausgetrieben und

[1]) Chem. News **71**, p. 116.

[2]) Dingl. pol. Journ. **199**, p. 112; Z. f. Gasbereitung 1870, p. 538.

Digitized by Google

nochmals in Wasser eingepresst. Nach achtmaliger Wiederholung dieser Operation enthält das gewonnene Gas 97,3% Sauerstoff und 2,7% Stickstoff. Berücksichtigt man aber, dass Argon 2½mal so löslich ist als Stickstoff und ¾mal so löslich als Sauerstoff, so wird nach Brauner diese Beimischung von 2,7% als Argon anzusehen sein. Für die Argongewinnung würde man nach Brauner vielleicht besser so verfahren, dass man die Luft erst über glühendes Eisen leitet und dann in das Wasser den rohen Stickstoff einpresst. Nach diesem Verfahren wäre das Argon oder zum mindesten ein sehr stark argonhaltiges Gas leicht in grosser Menge zu erhalten, und es ist von diesem Gesichtspunkte aus zu bedauern, dass dieses Verfahren der Sauerstofffabrikation heute nicht mehr in Anwendung ist. Dagegen scheint ein anderes, wahrscheinlich sehr zukunftsreiches Verfahren zur Isolierung des Sauerstoffs aus der Luft gleichzeitig ein recht aussichtsvoller Weg zur Gewinnung des Argons. Nach dem Verfahren von Linde [1]) ist es nämlich möglich geworden, beliebige Mengen von Luft zu verflüssigen, indem in einer sinnreichen Anordnung der Wärmeverlust, den die Luft beim Ueberströmen von Stellen höheren Druckes auf solche niedrigeren Druckes als nichtideales Gas nach Joule und Thomson erleidet, akkumuliert wird. Da nun der Siedepunkt des Stickstoffs tiefer als der des Sauerstoffs liegt, so entweicht bei dem Lindeschen Verfahren aus dem flüssigen Gemische mehr Stickstoff, und es bleibt, nachdem man die Flüssigkeit hat verdampfen lassen (wobei sie eine neue Menge Luft abkühlt), ein 70%iges Sauerstoffgas. Das Verfahren, das nur geringen Aufwand von Energie und Kosten erfordert [2]), scheint technisch von höchster Bedeutung zu sein. In den 30% des dem Sauerstoff beigemischten Gases nun muss sich eine erhebliche Menge von Argon befinden, da dessen Siedepunkt gleichfalls über dem des Stickstoffs liegt.

Vielleicht auch bietet sich in Zukunft noch eine ergiebigere natürliche Argonquelle, als es die Luft ist. Manche Mineralquellen sind nämlich argonhaltig. Nach Ch. Moureu [3]) entströmt einer Quelle der Côte d'Or ein Gas in grossen Blasen in reichlicher Menge, welches fast 10% allerdings einer Argon- und Heliummischung enthält. Man kann aber danach wohl hoffen, auf noch reichhaltigere und bessere Argonquellen zu stossen.

Was nun das Vorkommen des Argons betrifft, so ist es offenbar

[1]) Schroeter, Ztschr. d Ver. d. Ing. 1897, **89**, p. 1157; Wied. Ann. **57**, p. 328.
[2]) Siehe F. Quincke, Chem. Ztg. **19**, p. 1963.
[3]) Compt. rend. **121**, p. 819.

Digitized by Google

ein integrierender Bestandteil der Luft, und zwar nach den Untersuchungen von Th. Schlösing fils[1]) mit gleich auffallender Konstanz der Menge wie Sauerstoff und Stickstoff. Die Bestimmungen wurden in einem Apparate vorgenommen, ähnlich dem auf p. 127 beschriebenen, indem das von Kohlensäure und Wasser befreite Gas wiederholt über rotglühendes Magnesium geführt wurde. Der Rest des Stickstoffs wurde nach der Funkenmethode entfernt. Luft, die zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Orten entnommen war (Paris, ein Hügel der Normandie, die Spitze des Eiffelturms, ein Eisenbergwerk), ergab im Mittel 1,183% auf „atmosphärischen" Stickstoff und 0,935% auf Luft bezogen, die Werte weichen nur um höchstens drei Einheiten der letzten Decimale vom Mittel ab. Nach Schlösing wäre zu diesen Zahlen noch ca. 0,007 (Fehler, durch Absorption von Argon durch Magnesium entstanden) hinzu zu addieren. Luft, aus Ackerboden entnommen, gab (wohl infolge der Löslichkeit des Argons in Wasser) etwas niedrigere Werte, die zwischen 1,118 und 1,170 schwankten. A. M. Kellas[2]), Ramsays Assistent, fand in gewöhnlicher Luft 0,937% und auf Stickstoff + Argon berechnet: 1,186, also fast identisch mit obiger Zahl, während die Entdecker selbst in ungenaueren Versuchen 1,04 und 1,03% gefunden hatten. Bestimmungen des Argongehaltes von Kellas in ausgeatmeter Luft ergaben 0,980% des Totalvolumens, auf Stickstoff + Argon berechnet: 1,210% Argon, während die sonstige Zusammensetzung dieser Luft betrug:

$$\begin{aligned} N + A &= 80{,}96 \\ O &= 5{,}40 \\ CO^2 &= 13{,}64 \end{aligned}$$

Der Ueberschuss des Argongehaltes der ausgeatmeten Luft über den der eingeatmeten ist zu gering, um irgend einen Schluss zuzulassen. Auch der Argongehalt der Schwimmblase von Meertieren, die verschiedenen Tiefen entnommen waren, zeigt, auf den vorhandenen Stickstoff berechnet, etwa die gleiche Zahl, wie der der Luft. Der Gehalt der Schwimmblase der auf der Meeresoberfläche gefangenen Walfische beträgt nach Th. Schlösing fils und J. Richard[3]) 1,18%, bei Muränen (88 m Tiefe) 1,85% und bei Synaphobranchus (aus 1385 m Tiefe) 1,94%. Die beiden letzten Zahlen sind an zu wenig Material gewonnen, als dass sie einen wesentlichen Unterschied gegen die erste

[1]) Compt. rend. **121**, p. 525, 604.
[2]) Chem. News **72**, p. 308.
[3]) Compt. rend. **122**, p. 615.

Digitized by Google

Zahl darstellten. — Entsprechend der relativ hohen Löslichkeit des Argons findet sich dasselbe in den Gasen des Regenwassers angereichert. Nach einer Dichtebestimmung des aus Regenwasser extrahierten „Stickstoffs" zu schliessen, beträgt der Gehalt an Argon das Doppelte des Luftstickstoffs. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen des Argons in natürlichen Wässern. Dass Argon im Meer- und Flusswasser vorhanden ist[1]), ist nach obigem selbstverständlich. Dagegen ist in den Mineralquellen wahrscheinlich nicht die Luft als Ursprung des Argongehaltes anzusehen. Es findet sich nämlich häufig mit Helium zusammen, welches letztere jedenfalls, da es im Meer- und Flusswasser nur spurenweise nachweisbar gewesen ist, nicht aus der Luft stammt. Andererseits ist Argon in Mineralien zuweilen ein Begleiter des Heliums. So wird man nicht fehlgehen, den Gasen der Mineralwässer einen mineralischen Ursprung zuzuschreiben. Nachgewiesen ist das Argon durch H. Kayser[2]) in den Quellen von Wildbad im Schwarzwalde in einem Gehalte von 2% der Gase, zusammen mit Helium, ferner in einigen schwefelhaltigen Quellen der Pyrenäen[3]) bei Cauterets, deren in Blasen entweichende Gase für Stickstoff gehalten worden waren. Merkwürdig ist, dass eine Quelle Argon und Helium, eine andere Helium ohne Argon — beide neben Stickstoff — enthält. Ch. Moureu[4]) hat es mit Helium in einer Lithium- und Calciumsulfat-haltigen Quelle in Maizières (Côte d'Or) aufgefunden in einer Menge von $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ des Gesamtgasvolumens (Sauerstoff und Stickstoff). In den heissen Quellen von Bath ist es neben Helium, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure zu 1,6% des Stickstoffs vorhanden[5]); in den Gasen der Quellen von Buxton zu 2%; in den Wässern von Allhusens Well aus Middlesbrough, die ein brennbares Gas ausströmen, beträgt der Gehalt der Gase an Argon 0,4%, ohne dass erkennbare Mengen von Helium vorhanden waren; ein anderes Gas desselben Ortes gab 0,5% Argon[6]). In einer siedenden Quelle zu Reykjavik auf Island enthalten die Gase 1,14% Argon (ohne Helium). In einem Steinsalze von Tees bei Middlesbrough sind Gase eingeschlossen, deren Zusammensetzung früher zu 2,05% Methan und 97,95% Stickstoff ermittelt worden war.

---

[1]) Vergl. Compt. rend. **121**, p. 798.
[2]) Chem. News **72**, p. 89; Chem. Ztg. **19**, p. 1549.
[3]) L. Troost et Ch. Bouchard, Compt. rend. **121**, p. 392.
[4]) Compt. rend. **121**, p. 819.
[5]) Lord Rayleigh, Z. f. phys. Chem. **19**, p. 371.
[6]) W. Ramsay und A. Kellas, Chem. News **72**, p. 295.

Digitized by Google

Ph. Bedson und S. Shaw[1]) haben in diesem Stickstoff 1,24 % an reinem Argon konstatiert. Da der Gehalt des atmosphärischen Stickstoffs an Argon ein gleicher ist, so folgern die Beobachter, dass schon zur Zeit der Ablagerung des Salzes das Verhältnis von Argon zu Stickstoff in der Atmosphäre dasselbe wie heute gewesen sei.

Argon kommt anscheinend auch in Mineralien neben Helium vor. Zwar waren die diesbezüglichen Beobachtungen von Ramsay auf Verunreinigung durch Luftargon zurückzuführen. Neuerdings haben jedoch C. Runge und F. Paschen[2]) wahrscheinlich gemacht, dass viele im Helium der Mineralien beobachteten Linien Argonlinien seien. Danach wäre es jedenfalls im Cleveït, Uraninit und Bröggerit vorhanden. Recht bemerkenswert ist sein Vorkommen in einem Meteoriten von Augusta County[3]) in Virginia, den W. Ramsay untersucht hat. Nach früheren Bestimmungen von Mallet enthielten die Gase, die beim Erhitzen im Vakuum frei werden, 16,09 % Stickstoff. Nach Ramsay gaben 60 g des Meteoriten bei Rotglut im Vakuum 45 ccm Gas, das Wasserstoff und Kohlensäure und etwa ½ ccm Argon mit wenig Stickstoff und Helium vermischt enthielt. Es ist bei dem reichlichen Gehalte der Luft an Argon beachtenswert, dass keine Argonlinie im Sonnen- oder Sternspektrum gesehen worden ist, wenn man von der Mitteilung B. Brauners[4]) absieht, dass eine Argonlinie (des blauen Spektrums) identisch sei mit einer Linie der Nebelsterne und weissen Sterne. Das Vorkommen im Meteoriten beweist aber jedenfalls, dass das Gas auch (wie natürlich) ausserhalb der Erde vorkommt.

Im Organismus des Tieres oder der Pflanze ist nach G. Macdonald und A. M. Kellas[5]) Argon anscheinend nicht vorhanden. Es wurde sowohl aus Erbsen (die indirekt Stickstoff der Luft aufzunehmen fähig sind), wie aus Mäusen durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach Dumas der Stickstoff in Freiheit gesetzt. Dieser wurde — jedesmal ca. ½ l — durch Magnesium und schliesslich nach der Funkenmethode absorbiert, wobei kein nennenswerter Rest blieb. Es scheint also, dass Argon physiologisch ohne Bedeutung ist; vorausgesetzt ist, dass es nach der Dumasschen Methode in Freiheit gesetzt werden würde. —

Argon ist selbstverständlich ein farbloses und geruchloses Gas.

---

[1]) Chem. News **72**, p. 49.
[2]) Nature **58**, p. 245.
[3]) Nature **52**, p. 224.
[4]) Chem. News **71**, p. 513.
[5]) Chem. News **71**, p. 169.

Digitized by Google

Seine Dichte wurde von Lord Rayleigh und Ramsay an ganz reinen Gasen, die teils nur mit Hilfe von Magnesium, teils nur nach der Funkenmethode gewonnen waren, genau bestimmt. Als Mittel von sechs Bestimmungen mit 163 ccm Gas fand Ramsay[1]) für das Gas, das nach der Magnesiummethode bereitet war — das Gas wurde über Magnesium zirkulieren gelassen, bis keine Absorption und keine Stickstofflinie mehr bemerkbar war —, die Zahl 19,900 (O = 16) und als Mittel der vier besten Bestimmungen 19,941. Lord Rayleigh[2]) bestimmte später an einer Menge von 1800 ccm Argon, das nur nach der Funkenmethode gewonnen war, die Dichte mit der Vorsicht, dass er dasselbe Gas mehrfach wog und dasselbe zwischen zwei Wägungen immer nochmals unter sorgfältiger Fernhaltung jedes Stickstoffs mit Sauerstoff gemischt über Alkali der Entladung aussetzte. Drei Wägungen, zwischen denen das Gas jedesmal ca. 9 Stunden den Entladungen ausgesetzt war, ergaben 3,2750, 3,2748 und 3,2741 g. Daraus ergibt sich als Mittelwert der Dichte 19,940 (O = 16) in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit Ramsays Messung. Diese Uebereinstimmung bestätigt die vollkommene Identität der nach den beiden Methoden dargestellten Gase. Das Molekulargewicht des Argons ist also 39,88. Die aus dem bekannten Gehalte des atmosphärischen Stickstoffs an Argon, der Dichte des reinen Argons und der Dichte des reinen Stickstoffs berechnete Dichte[3]) des atmosphärischen Stickstoffs führt zu der Zahl 1,2574, identisch mit Lord Rayleighs experimentell gefundenem Werte 1,2572.

Bei dem eigentümlichen Mangel an chemischen Eigenschaften hat das Studium der physikalischen Eigenschaften des neuen Gases ein ganz besonderes Interesse, und dies um so mehr, als sich die physikalischen Eigenschaften zum Teil als äusserst charakteristisch erwiesen und das Argon auffallend von allen anderen Gasen unterscheiden. Von grösster Wichtigkeit für die Charakterisierung des Argons ist sein glänzendes Spektrum, das scharf von allen anderen Gasspektren unterschieden ist. Es ist von W. Crookes[4]) eingehend beschrieben worden. Dieser hat auch die Identität der Spektra der beiden nach der Magnesium- und Funkenmethode bereiteten Gase festgestellt. Das Argon zeigt, je nach der Stärke der Entladung und dem Grade der Verdünnung,

[1]) Phil. Trans. **168**, I, p. 238.

[2]) Z. f. phys. Chem. **19**, p. 365.

[3]) Vergl. Kellas, Chem. News **72**, p. 308, und auch Th. Schlösing, Compt. rend. **121**, p. 606.

[4]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 369.

Digitized by Google

zwei verschiedene Spektra. Bei einem Drucke von etwa 3 mm zeigt die Plükersche Röhre ein orangerotes Licht, und das Spektrum ist reich an roten Strahlen, von denen zwei, mit den Wellenlängen 6965,6 und 7056,4 [1]), also brechbarer als die rote Wasserstoff- oder Lithiumlinie, ganz besonders charakteristisch sind. Glänzende Linien finden sich in allen Teilen des Spektrums (s. Fig. 4): im Gelb die Linie 6038,4, die weniger brechbar [2]) ist als die Natriumlinie, fünf grüne Linien, deren glänzendste 5610, im Blau 4702, und schliesslich fünf starke violette Linien, deren intensivste 4200 [3]). Crookes hat 80 Linien in diesem Spektrum photographiert. Bei grösserer Verdünnung und höheren Spannungen (Einschaltung einer Leidener Flasche) erscheint die Entladung stahlblau und zeigt ein anderes Spektrum (Fig. 5), das nach Crookes aus 119 Linien besteht, von denen 26 beiden Spektren gemeinsam sind. H. Kayser [4]) dagegen, der mit einem ungleich besseren Apparate, einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,4 m Radius, das blaue und rote Argonspektrum photographiert hat und ersteres in den starken Linien bis auf 0,001, in den schwächeren bis auf 0,01 AE genau gemessen hat, hat gefunden, dass die beiden Spektra keine gemeinsame Linie besitzen. Eine genaue Messung des roten und blauen Spektrums haben J. M. Eder und E. Valenta [5]) geliefert, die im blauen Spektrum im Ultraviolett eine sehr grosse Zahl charakteristischer Linien finden. H. Deslandres [6]) meint übrigens, dass einige dem Argon zugeschriebene Linien dem Quecksilber angehören. — Die Gegenwart einer geringen Menge Stickstoff macht sich in dem Spektrum des Argons bereits bemerkbar. Das Stickstoffspektrum verschwindet jedoch, wenn man einige Zeit die Entladungen durch die Röhre gehen lässt, indem das Platin der Elektroden unter Verspritzung den Stickstoff absorbiert. Auch in sehr stark mit Stickstoff vermischtem Gase kann man bei Anwendung von Magnesiumelektroden das Argon nachweisen, wenn man einige Zeit die Entladungen vor sich gehen lässt [7]): der Stickstoff wird durch die

[1]) Die Wellenlängen sind durchweg in Angström-Einheiten = $^1/_{10}$ $\mu\mu$ angegeben. Leider befinden sich diese beiden Linien nicht mehr auf der beigegebenen Zeichnung. Diese ist nach Crookes' Messungen angefertigt.

[2]) Vergl. Z. f. phys. Chem. **16**, p. 360.

[3]) Im Original steht irrtümlich „brechbarer".

[4]) Chem. News **72**, p. 99.

[5]) Monatshefte f. Chem. **16**, p. 893; **17**, 50.

[6]) Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, **7**, p. 18.

[7]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 360; L. Troost et L. Ouvard, Compt. rend. **121**, p. 394.

Digitized by Google

Erwärmung der Elektrode absorbiert, während das Argon zurückbleibt. Ja sogar aus gewöhnlichem atmosphärischen Stickstoff liess sich in

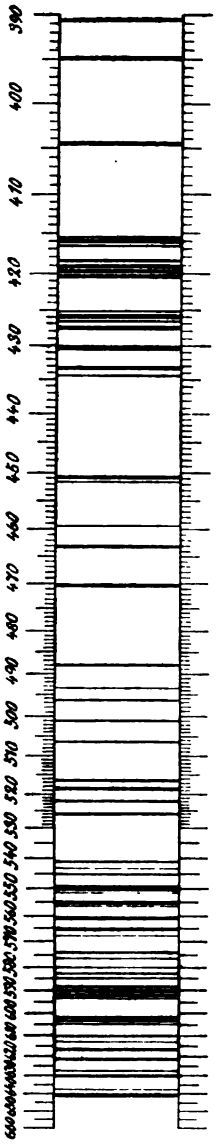


Fig. 4. Rotes Argonspektrum bei schwacher Dispersion.

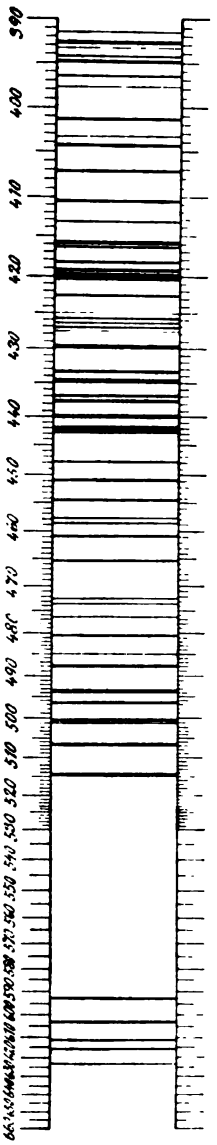


Fig. 5. Blaues Argonspektrum bei schwacher Dispersion.

Röhren mit Platinelektroden der Stickstoff so weit absorbieren, dass das Argonspektrum zu sehen war. Die beiden Argonspektra finden

Digitized by Google

sich nach Crookes gleichzeitig bei der roten Entladung angedeutet, indem der dem positiven Pol zugekehrte Teil der Kapillare in röterer, der dem negativen Pol zugekehrte in blauerer Farbe erscheint. Nach Hartley[1]) entsprechen die beiden Spektra der Temperaturdifferenz an den beiden Polen. E. C. Baly[2]) sieht es dagegen als Kriterium einer Mischung an. Doch sind ähnliche Erscheinungen und das Vorhandensein mehrerer Spektra auch bei anderen Elementen bekannt: der Stickstoff gibt ein Linien- und ein Bandenspektrum; und beim Sauerstoff sind sogar vier Spektra beobachtet worden. Eder und Valenta[3]) haben einen Unterschied im Glimmlicht des positiven und negativen Poles nicht finden können. Sie haben ferner noch ein drittes Spektrum unter merkwürdigen Erscheinungen beobachtet. Dasselbe entsteht, wenn sehr grosse Kondensatoren und ein sehr grosser Ruhmkorff und starke Ströme angewandt werden. Die Farbe der Entladung ist dann blendend weiss (namentlich bei 15 bis 20 mm Druck). Dieses Spektrum zeigt bei geringerem Drucke keine Spur des roten Spektrums, dagegen manche Linien des blauen verstärkt, andere schwächer, daneben neue Linien. Bei 20 mm Druck verbreitern sich die meisten Linien. Viele bleiben in Koincidenz mit Linien des roten und blauen Spektrums, aber ganze Gruppen von Linien zeigen eine Verschiebung von etwa $^1/_2$ bis 1 Angström-Einheit nach Rot, stehen jedoch augenscheinlich im Zusammenhange mit korrespondierenden scharfen Linien des blauen Spektrums. Uebrigens ist das Spektrum des Argons im Mai und Juni 1894, also etwa gleichzeitig mit den Entdeckern, von H. F. Newall[4]) unter eigentümlichen Bedingungen beobachtet worden, ohne dass dieser die Ursache des Spektrums erriet. Newall führte einen Strom von sehr frequenten elektrischen Entladungen von aussen um ein Rohr herum, in welchem Luft durch eine Quecksilberpumpe auf etwa 0,1 mm evakuiert war. Die Quecksilberoberfläche war zur Trocknung des Gases mit Schwefelsäure überschichtet. Es erschienen zunächst nur die Spektrallinien des Stickstoffs, Quecksilbers und Cyans, die des Wasserstoffs schwach, die des Sauerstoffs und Argons überhaupt nicht. Nach halbstündiger Einwirkung fiel der Druck auf 0,01 mm, das Stickstoffspektrum verblasste und ein neues Spektrum erschien, das sich nachträglich mit dem Argonspektrum als identisch erwies. Auch Hartley hatte bereits im

[1]) Wied. Ann. Beiblätter **19**, p. 635.
[2]) Proc. Phys. Soc. 1893, p. 147.
[3]) Monatshefte f. Chem. **17**, p. 50.
[4]) Chem. News **71**, p. 115.

Digitized by Google

Januar 1894 in Stickstoff und Luft neue Linien beobachtet, die sich später als Argonlinien erwiesen.

Die Ueberführung des neuen Gases in den flüssigen und festen Zustand ist K. Olszewsky [1]) gelungen. Als Kühlmittel diente siedender Sauerstoff. Der Siedepunkt des Argons, das eine farblose Flüssigkeit darstellt, liegt bei — 186,9°, der Schmelzpunkt bei — 189,6°. Seine Dichte beim Siedepunkt beträgt etwa 1,5. Der kritische Druck ist 50,6 Atm., die kritische Temperatur ca. — 121°. Der Schwierigkeit der Verflüssigung nach nimmt Argon, wie die Tabelle zeigt, die vierte Stelle, nämlich zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff, ein, welchem letzteren es in der Grösse der Werte nahesteht. Doch ist die Dichte des flüssigen Sauerstoffs niedriger. Der Grösse des Molekulargewichts nach zu schliessen, sollte das Argon höher sieden als der Sauerstoff.

Substanz	Kritische Temperatur	Krit. Druck Atm.	Siedepunkt	Gefrierpunkt	Gasdichte	Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt	Farbe der Flüssigkeit
Wasserstoff [2])	— 234,5°	20,0	— 243,5	?	1,0	?	farblos
Stickstoff . .	— 146,0	35,0	— 194,4	— 214,0	14,0	0,885	„
Kohlenoxyd .	— 139,5	35,5	— 190,0	— 207,0	14,0	?	„
Argon . . .	— 121,0	50,6	— 187,0	— 189,6	19,9	ungef. 1,5	„
Sauerstoff . .	— 118,8	50,8	— 182,7	?	16,0	1,124	bläulich
Stickoxyd . .	— 93,5	71,2	— 153,6	— 167,0	15,0	?	farblos
Methan . .	— 81,8	54,9	— 164,0	— 185,8	8,0	0,415	„

Die Löslichkeit des Argons in Wasser beträgt 3,94 Volumprozent bei 12° und 4,05% bei 13,9°. Das Gas ist also etwa so löslich wie Sauerstoff und 2½ mal so löslich wie Stickstoff [3]).

Zu einem höchst überraschenden Resultate führte die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in dem Gase [4]). Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem Gase wird bekanntlich durch die Formel dargestellt:

$$c = n\lambda = \sqrt{\frac{p}{D}(1 + \alpha t)\varkappa},$$

wo n die Schwingungszahl eines Tones, λ seine Wellenlänge in dem untersuchten Gase, p den Druck, D die Dichte und t die Temperatur

[1]) Phil. Trans. **186**, I, p. 253, und Z. f. phys. Chem. **16**, p. 380.
[2]) Vergl. Olszewsky, Ref. Naturw. Rundsch. X, p. 506.
[3]) Phil. Trans. **186**, I, p. 225.
[4]) Phil. Trans. **186**, p. 228.

Digitized by Google

des Gases darstellt. $\varkappa$ bedeutet das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen. Bestimmt man nun die Wellenlänge desselben Tones (was nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren geschieht) in dem zu untersuchenden Gase und in Luft, für die $\varkappa$ (= 1,41) bekannt ist unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur, so erhält man das Verhältnis der spezifischen Wärmen durch die einfache Beziehung:

$$\frac{\lambda^2 D}{\lambda_1^2 D_1} = \frac{1{,}41}{\varkappa},$$

wo λ und D sich auf Luft beziehen.

Als Mittel von vier Bestimmungen, bei denen verschiedene Gasproben verwandt wurden, ergab sich die Zahl 1,643, während die beste Bestimmung 1,659 ergab. Nun lehrt die kinetische Gastheorie, dass, wenn die Wärmebewegung eines Gases allein in der fortschreitenden Bewegung der ganzen Moleküle besteht, das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen = 5/3 ist und dass der Wert kleiner ist, wenn ein Teil des Wärmeinhalts in intramolekularer Bewegung, d. h. in Bewegung der das Molekül zusammensetzenden Atome besteht. Der für das Argon gefundene Wert ist nun praktisch identisch mit jenem theoretischen, d. h., schlossen die Entdecker, es ist der Träger einer intramolekularen Bewegung, die Atome, nicht vorhanden, und Argon ist ein einatomiges Gas mit demselben Rechte, wie dies Kundt und Warburg für das Quecksilber, bei dem jener theoretische Wert auch statthat, angenommen haben. Dann ist also Molekular- und Atomgewicht identisch und Argon hätte das Atomgewicht 39,88. Es sei vorweg bemerkt, dass damit das Element in der periodischen Reihe keinen Platz hat. Es hat deshalb W. Ramsay und J. N. Collie [1]) nach einem weiteren Kriterium für die Einatomigkeit des Gases gesucht. Ein solches schienen Versuche von Natterer [2]) zu bieten. Danach ist nämlich die Entfernung der Elektroden, bei der (eine bestimmte Stromquelle vorausgesetzt) der Funke eines Induktoriums eben überspringt, bei verschiedenen Gasen unter Atmosphärendruck verschieden, und zwar um so grösser, je geringer die Atomzahl des Moleküls ist. Bei dem einatomigen Quecksilber ist die Distanz grösser als bei Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlensäure, und bei dieser grösser als bei noch komplexeren Gasen. Ramsay fand sie bei Argon am

[1]) Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Ramsay.
[2]) Wied. Ann. 1889, **48**, p. 663.

Digitized by Google

grössten von allen bekannten Gasen. Die Werte waren bei der Versuchsanordnung:

Sauerstoff. . .	= 23	mm
Luft	= 33	„
Wasserstoff . .	= 39	„
Argon	= 45,5	„

Der Wert wird nur — und zwar um ein Vielfaches — durch den des Heliums (s. dieses) übertroffen. Danach findet allerdings die Annahme der Einatomigkeit eine Bestätigung.

Die Voraussetzung für die meisten physikalischen Bestimmungen, die an dem Gase vorgenommen worden sind, war natürlich die Giltigkeit des Gasgesetzes: $pv = RT$[1]). Es wurde geprüft durch Bestimmung des Druckes eines bestimmten Gasvolumens bei den Temperaturen des siedenden Stickoxyduls — 87,9, des Wassers bei Zimmertemperatur (13°), des siedenden Wassers, Chlorbenzols 136,6, Anilins 185,5, Chinolins 248,6 und Bromnaphthalins 281,6[2]). Der Wert $\frac{pv}{T}$ erwies sich in der That in diesem weiten Intervall als nahe konstant und identisch mit dem des Wasserstoffs. Der Ausdehnungskoëffizient zwischen 0 und 100° beträgt 0,003668.

Lord Rayleigh[3]) untersuchte an seinem nach der Funkenmethode gewonnenen Gase die Lichtbrechung. Die Methode bestand darin, dass eine unendlich weite Lichtlinie durch ein Fernrohr betrachtet wird, dessen Objektiv nur durch zwei zu einander und der betrachteten Lichtlinie parallele Spalte Licht erhält. Es entsteht dann ein Bild von Interferenzstreifen, das verschoben wird, wenn das Licht, das die eine Spaltöffnung erhält, gegen das den anderen Spalt treffende verzögert wird. Die beiden Spalte werden nun durch zwei gleich lange, an den Enden durch planparallele Platten gasdicht verschlossene Röhren gedeckt, deren eine mit Luft, die andere mit Argon gefüllt ist. Der Druck der Gase lässt sich durch Quecksilbergefässe verändern und durch Manometer messen. Reguliert man nun die Drucke so, dass das entstehende Interferenzbild das normale ist, so sind die Verzögerungen des Lichtes und die Brechungsindices der beiden Gase die gleichen, und da die „Refraktion" $(n - 1)$ eines Gases seinem Druck proportional ist, so verhalten sich die Refraktionen (bei gleichem

[1]) Siehe Berthelot, Compt. rend. **120**, p. 238.

[2]) Phil. Trans. **186**, I, p. 238; J. P. Kuenen und W. Randall, Chem. News **72**, p. 295.

[3]) Z. f. phys. Chem. **19**, p. 367.

Digitized by Google

Druck) der verglichenen Gase zu einander umgekehrt, wie die gemessenen Drucke. Das Verhältnis ist nun im vorliegenden Falle:

$$\frac{\text{Refraktion des Argons}}{\text{Refraktion der Luft}} = 0{,}961.$$

Der Brechungsexponent für mittlere Wellen ist daher, wenn er für Luft = 1,0002923 angenommen wird, für Argon = 1,000281. Eine Bestimmung der Viskosität des Gases wurde mittels der Methode des Fliessens durch lange Röhren angestellt, indem auch hier das Gas mit Luft verglichen wurde [1]). Das Ergebnis war:

$$\frac{\text{Viskosität des Argons}}{\text{Viskosität der Luft}} = 1{,}21.$$

Der Wert für Argon ist höher als der für Sauerstoff, welcher bisher den höchsten Wert gegeben hatte.

Wenn wir noch die Thatsache erwähnen, dass Argon sich auch in der Hinsicht den bekannten Gasen anreiht, dass ein mit dem Gase gefülltes Radiometer sich im Lichte der elektrischen Lampe dreht (Lord Rayleigh), so sind damit die bislang bekannten physikalischen Daten des Körpers erschöpft.

Sind so die physikalischen Eigenschaften des Argons nicht nur ganz scharf bestimmbar, sondern sogar im hohen Grade charakteristisch und geeignet, das Gas von allen anderen bisher bekannten Stoffen auf das allerbestimmteste zu unterscheiden, so liegt dies anders bei den chemischen Eigenschaften. Den Entdeckern gelang es zunächst nicht, auch nur das mindeste Anzeichen der Eigenschaft zu entdecken, die wir jeder Materie beizulegen gewohnt sind, nämlich sich zu verändern, in Reaktion zu treten. Das scheinbare Fehlen dieser Eigenschaft hat dem Körper den Namen eingebracht und bot die Möglichkeit, ihn zu isolieren. Doch ist immerhin der Beweis erbracht, dass die Fähigkeit, Verbindungen zu bilden, auch hier nicht fehlt, wenn es auch nur in wenigen Fällen gelungen ist, die Anzeichen eines chemischen Verhaltens zu bemerken, und charakterisierte Verbindungen überhaupt zu fassen unmöglich war. Die energischesten Mittel der Chemie erwiesen sich diesem Körper gegenüber als wirkungslos. Er verbindet sich weder mit Sauerstoff noch mit Wasserstoff unter dem Einflusse der elektrischen Entladung bei Gegenwart von Säure oder Alkali; auch nicht mit trockenem oder feuchtem Chlor, wenn gleichfalls der Funke darauf wirkt. Phosphor

[1]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 370.

Digitized by Google

oder Schwefel sind wirkungslos bei Glühtemperatur. Tellur kann in einem Strome dieses Gases unverändert destilliert werden, desgleichen Kalium und Natrium, ohne ihren metallischen Glanz einzubüssen. Geschmolzenes, rotglühendes Natron absorbiert es so wenig, wie Natronkalk bei heller Rotglut; geschmolzenes, rotglühendes Kaliumnitrat, rotglühendes Natriumsuperoxyd und die Persulfide von Natrium und Calcium sind ohne Wirkung. Ebenso Platinschwarz und -schwamm. Völlig wirkungslos bleiben auch die kräftigsten Oxydations- und Chlorierungsmittel, wie Königswasser, Bromwasser, Lösung von Brom in Alkali, Salzsäure und Kaliumpermanganat. Silicium und Bor im Status nascens, d. h. Mischungen von Natrium mit Kieselsäureanhydrid, und Natrium mit Borsäure sind ohne jede Wirkung. Gemäss der Methode der Darstellung des Argons ist auch Kupferoxyd ohne Wirkung, was exakt durch Schlösing[1]) bewiesen ist, der in seinem Apparate zur Bestimmung des Gases ein genau gemessenes Volumen reinen Argons über rotglühendem Kupferoxyd zirkulieren liess, ohne einen Verlust zu finden. Dagegen ergab sich bei der Zirkulation über rotglühendem Magnesium stets ein Verlust von ca. 0,5 bis 1% des Argons, eine Menge, die sich mit dem Druck des Gases und der Dauer des Versuchs vermehrte, während kaltes Magnesium und die anderen Substanzen des Apparates (Porzellan, Asbest, Kupfer und auch der Stahl des Magnesiumrohres), wie besondere Versuche ergaben, ohne Einfluss waren. R. Nasini und F. Anderlini[2]) fanden sogar, dass, wenn man ein Argon, das von Magnesium nicht mehr absorbiert zu werden schien, weiter mit frischem Magnesium behandelte, welches vorher im Vakuum stark erhitzt worden war, das Volumen sich stets noch beträchtlich verringerte, so dass sie nur einen ganz unbedeutenden Argongehalt im atmosphärischen Stickstoff fanden, jedenfalls viel weniger, als Rayleigh und Ramsay. Die Absorption des Gases durch Magnesium scheint auch aus einem Versuche Ramsays hervorzugehen. Ramsay[3]) zersetzte ½ kg Magnesiumnitrid, welches aus atmosphärischem Stickstoff erhalten und noch mit unangegriffenem Magnesium vermischt war, durch Salzsäure, und fing das entwickelte Gas, nachdem es zur Verbrennung des Wasserstoffs über glühendes Kupferoxyd geführt war, in einem Gasbehälter auf. Der Versuch fiel nicht

---

[1]) Compt. rend. **121**, p. 604.

[2]) Atti della R. Acc. dei Lincei 1895, Vol. IV (2), p. 269; Referat: Naturw. Rundschau XI, p. 71.

[3]) Phil. Trans. **186**, I, p. 240.

Digitized by Google

nach Wunsch aus, da Dämpfe des stürmisch gebildeten Chlorammoniums in das Kupferoxydrohr gelangten und dort zu Stickstoff verbrannten. Letzterer — etwa 200 ccm — musste nach der Funkenmethode oxydiert werden und hinterliess nun 3 ccm Argon. — Troost und Ouvard[1]) haben gefunden, dass in einer mit Argon unter vermindertem Druck gefüllten Plükerschen Röhre mit Magnesiumelektroden bei der Anwendung starker, stundenlanger Entladungen die Intensität der Lichterscheinung allmählich verblasst und schliesslich das Vakuum sich herstellt, wobei die Röhre nichtleitend wird[2]). Platinelektroden zeigen nach denselben Verfassern und nach einer Beobachtung von S. Friedländer[3]) dieselbe Eigenschaft: Beim Hindurchleiten starker Entladungen durch eine Argonröhre verschwindet nach mehreren Stunden das Argonspektrum, indem das Platin der Elektroden in Funken absprüht und sich in Spiegelform an der Glaswand absetzt. Es ist schon erwähnt worden, dass vorhandener Stickstoff unter denselben Erscheinungen früher als das Argon absorbiert wird. Auch der Sauerstoff wird von dem Platin absorbiert; und nach Crookes sind solche Absorptionen von Gasen durch das fein verteilte Metall der verspritzenden Elektrode mannigfaltig beobachtet worden. Es handelt sich hier also wohl nicht um einen chemischen Vorgang. B. Brauner[4]) hat dieselbe Absorptionserscheinung an Aluminiumelektroden bemerkt. Ramsay hält eine geringe Diffusion durch die glühenden Eisenrohre, die zur Erhitzung des Magnesiums dienten, für möglich. Nach Schlösing trifft dies jedenfalls für Stahlröhren nicht zu. — Auch Bor und Titan, die sich mit Stickstoff mit der grössten Energie vereinigen, sind nach Moissan[5]) nicht fähig, sich mit Argon zu verbinden. Reines Titan und Bor änderte nicht sein Aussehen, als es bis zum Erweichen des Glases $^1/_2$ Stunde mit Argon erhitzt wurde; letzteres veränderte nicht sein Volumen. Ein mit Lithium angestellter Versuch bestätigte die Indifferenz desselben gegen das Gas. Auch Uranmetall vermag in der Hitze nichts zu absorbieren. Ferner wurden mit Fluor von Moissan Versuche angestellt. Ein Platinrohr, dessen Enden mit durchsichtigen Flussspatplatten geschlossen waren, wurde durch ein seitlich angebrachtes Rohr mit reinem Fluor gefüllt, und durch ein gegenüber befindliches Ansatzrohr wurde Argon zugelassen.

[1]) Compt. rend. **121**, p. 394.
[2]) Vergl. auch die Beobachtungen von Nasini und Anderlini (s. u.).
[3]) Die Chemische Industrie XIX, p. 64.
[4]) Chem. News **71**, p. 271.
[5]) Compt. rend. **120**, p. 966.

Digitized by Google

Kein sichtbares Zeichen einer Reaktion war zu bemerken, und das Rohr erwärmte sich nicht fühlbar. Auch als vermittelst einer in die Flussspatplatte eingefügten Elektrode die Gasmischung dem Funkenstrome ausgesetzt wurde, war keine Reaktion wahrzunehmen. Demnach scheint also unter diesen Bedingungen auch Fluor wirkungslos zu sein. Es scheint übrigens nicht unmöglich [1]), dass die Passivität des Gases in vielen Fällen auf zu sorgfältige Trocknung zurückzuführen ist.

Dem gegenüber ist es Berthelot [2]) zweifellos geglückt, eine Reaktion mit Benzoldampf unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung herbeizuführen. Sein leitender Gedanke war der, dass unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung überhanpt Molekularveränderungen und Reaktionen eintreten, die sonst schwer zu realisieren sind, und dass einmal entstandene unbeständige Verbindungen eher unzersetzt bleiben, weil die Wirkung der stillen Entladung zu

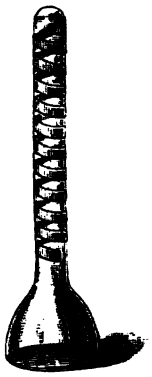


Fig. 6.

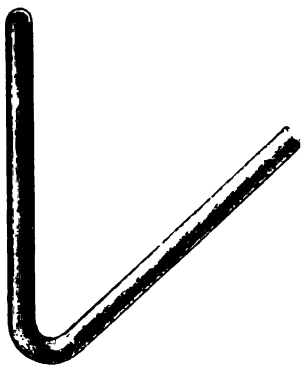


Fig. 7.

rasch ist, um einer weiteren Zerstörung der gebildeten Produkte stattzugeben, wie sie bei dauernder Temperaturerhöhung verursacht wird. Diese Zersetzung tritt dagegen bei Anwendung des elektrischen Funkens durch die starke Erwärmung ein. So bildet unter der stillen Entladung der Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen die mannigfaltigsten Kondensationsprodukte, die sich aber bei Temperatursteigerung wieder zersetzen. Der Funken bildet unter diesen Verhältnissen die einzige beständige dieser Verbindungen, den Cyanwasserstoff. So ergaben

[1]) E. Gorbow, Chem. News **72**, p. 14.

[2]) Compt. rend. **120**, p. 238, 581, 662, 797. Zusammengefasst: Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, **7**, p. 1.

Digitized by Google

auch Versuche mit Argon in Verbindung mit verschiedenen Gasen bei Anwendung des Funkens kein Resultat. Aber bei der stillen Entladung tritt mit Benzol eine Reaktion ein. Acetylen war nicht verwendbar, da es sich sofort in dem elektrischen Felde polymerisiert, bevor es Zeit hat, mit Argon zu reagieren. Die Reaktion zwischen Benzol und Argon verläuft nach Berthelot unter so eigentümlichen und glänzenden Lichterscheinungen, wie sie sich bei keinem anderen Gase auch nur entfernt ähnlich zeigen, so dass der Versuch zur Demonstration der interessantesten Eigenschaft des neuen Gases empfohlen wird. Der zu verwendende Apparat besteht aus einer Glasröhre

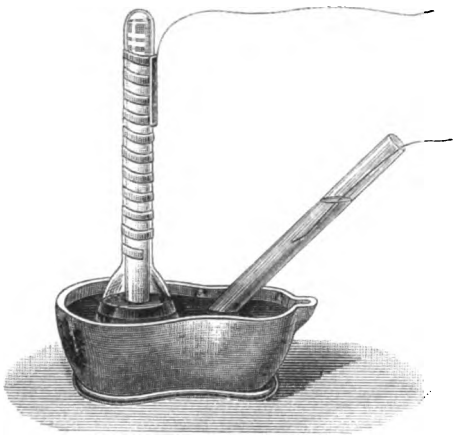


Fig. 8.

(Fig. 6), die zur Aufnahme des Argons dient und zur Zuführung des Stromes aussen mit einem Platinblech spiralförmig umgeben ist. Das Gas befindet sich mit einigen Tropfen Benzol über Quecksilber. In dieses Rohr wird das an einem Ende geschlossene V-Rohr (Fig. 7), das mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt ist, eingeführt. Die Schwefelsäure bildet den anderen Pol. Dieses Rohr füllt das äussere Rohr fast vollkommen aus, so dass das Gas in den unteren Teil heraustritt. Der ganze Apparat (Fig. 8) wird gut isoliert aufgestellt und mit den Polen eines starken Ruhmkorff verbunden. Um noch mit den geringsten Gasmengen arbeiten zu können, wurden die Dimensionen des Apparates zum Teil so reduziert, dass das Gas eine Höhe von 1 dm einnahm und nur $^1/_{10}$ ccm betrug, wobei die Erscheinungen noch vollkommen deutlich waren. In besonders feinen Messapparaten konnte dann das Volumen bis auf $^1/_{500}$ ccm genau gemessen werden.

Digitized by Google

Die Absorption des Argons geht viel schwieriger vor sich, als unter gleichen Bedingungen die des Stickstoffs. Aber nach 10stündiger Einwirkung hatte sich das Volumen verringert, und eine feste, harzige Masse bedeckte die Wandungen. Das Gas wurde nun umgefüllt, Kohlenwasserstoffe mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure entfernt und das Volumen gemessen. Die Volumenverringerung schwankte zwischen $^{6}/_{100}$ und $^{10}/_{100}$ der ursprünglichen Menge. Der Gasrest enthält nun noch verbrennliche Produkte, die mit Sauerstoff verpufft werden. Nach Entfernung des Sauerstoffs kann der Versuch erneuert werden. Eine viel erheblichere Absorption (bis $^{16}/_{100}$ des anfänglichen Argonvolumens) ist auch bei 60stündiger Einwirkung nicht zu erreichen[1]). Es tritt stets ein Gleichgewichtszustand ein, der nicht überschritten werden kann. Die Menge der Reaktionsprodukte war natürlich viel zu gering, als dass man an die Isolierung einer Verbindung hätte denken können. Es war eine gelbe, harzige, riechende Substanz entstanden, der ähnlich, welche der Stickstoff unter gleichen Bedingungen mit Benzol liefert. Sie enthielt gebundenes Quecksilber. In der Wärme zersetzt sie sich in flüchtige Produkte unter Zurücklassung eines reichlichen kohligen Rückstandes. Die Dämpfe bläuen Lackmuspapier; aber es ist nicht ausgeschlossen, dass dies von einer geringen Menge Stickstoffverbindung herrührt. Unter den entwickelten Gasen ist kein freies Argon enthalten. — Die die Reaktion zwischen Argon und Benzol begleitende Lichterscheinung ist von Berthelot in Gemeinschaft mit Deslandres studiert worden[2]). Anfangs zeigte die Röhre nur einen schwachen violetten Schein, der nur im Dunkeln sichtbar ist, wie ihn die Gase bei der stillen Entladung zu zeigen pflegen. Aber nach 4 bis 15 Stunden — je nach dem Versuch — erhellt sich die Röhre in ihrer ganzen Länge. Anfangs ist dann die Fluorescenz violett, indem ein roter Feuerregen sie begleitet. Dann aber nimmt sie einen immer höheren Glanz an, und schliesslich erstrahlt die Röhre in einem prächtigen, smaragdgrünen Lichte, das am hellen Tage und unter atmosphärischem Drucke sichtbar ist und das unter diesem Drucke von keinem anderen Gase bei ähnlichen Bedingungen sich zeigt. Diese Fluorescenzerscheinung, die während 30 Stunden anhält, schien Berthelot anfangs bei oberflächlicherer Betrachtung das Spektrum

[1]) Berthelot berichtigt in diesem Sinne die frühere Angabe (Compt. rend. **120**, p. 581), dass bis zu $^{5}/_{6}$ des Gases zur Absorption zu bringen seien. Diese Beobachtung war an einer Probe stark sticksoffhaltigen Argons gemacht worden.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, **7**, p. 15.

Digitized by Google

des Nordlichts zu zeigen, und letzteres sollte im atmosphärischen Argon seine Ursache haben. Doch lehrte genauere Untersuchung, dass keine Linie mit denen des Nordlichts zusammenfällt. Nach Berthelot besteht vielmehr das Spektrum allein aus einigen Argon- und Quecksilberlinien (neben Kohlenwasserstoffbanden). Nach einer Vermutung von E. Dorn und H. Erdmann[1]) liegt dagegen nur das Quecksilberspektrum neben Spuren des Stickstoffspektrums vor. Die vier hellsten Linien des Quecksilbers koincidieren nämlich mit den von Berthelot gemessenen, dem Argon zugeschriebenen Linien — freilich auch mit den Argonlinien nach Crookes' Messung. Die Annahme von Dorn und Erdmann ist deshalb wahrscheinlich, weil Berthelot andere sonst intensive Argonlinien nicht beobachtet hat. Jedenfalls ist die Anwesenheit der Quecksilberlinien in hohem Grade charakteristisch für die Reaktion des Argons mit Benzol. Denn so wenig wie die Fluorescenz selbst erscheinen die Quecksilberlinien unter atmosphärischem Drucke unter irgend welchen Bedingungen bei reinem Argon oder bei anderen mit Benzol vermischten Gasen, oder bei dem bald zu beschreibenden Versuche mit Argon und Schwefelkohlenstoff. Da sie auch nicht am Anfange des Versuches erscheinen, so werden sie einer flüchtigen Verbindung zugeschrieben, die sich aus Benzol oder vielmehr einem intermediären Umwandlungsprodukte des Benzols, Argon und Quecksilber, bildet, wobei vielleicht die Einatomigkeit der beiden letzteren eine Rolle spielt. Das genannte Gleichgewicht der Reaktion besteht zwischen dieser Verbindung, die vielleicht als eine der Cyanwasserstoffsäure ähnliche Argonverbindung, vereinigt mit Quecksilber, aufzufassen ist, und ihren Komponenten, und die Fluorescenz ist diesem Gleichgewichte charakteristisch. Die Verbindung, die das Leuchten hervorbringt, ist sehr beständig, denn nach viermonatlicher Unterbrechung eines Versuches erschien unter der Entladung sofort wieder die Fluorescenz. Die Fluorescenz hört auf, sobald eine der Gleichgewichtskomponenten entfernt wird.

Nach der gleichen Methode gelang es auch, eine Vereinigung von Argon mit Schwefelkohlenstoff zu erzielen[2]). Die Reaktion geht hier rascher und vollständiger als mit Benzol vor sich und ist durch keinen Gleichgewichtszustand begrenzt. 6,55 ccm reines Argon, eine Probe, welche bei Behandlung mit Benzol nur eine Absorption von $^9/_{100}$ gezeigt hatte, wurde mit Schwefelkohlenstoff wie oben der stillen

[1]) Lieb. Ann. **287**, p. 230.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, **7**, p. 22; Compt. rend. **120**, p. 1315.

Digitized by Google

elektrischen Entladung ausgesetzt. Schon nach 3 Stunden betrug die Volumenabnahme 11 %, nach 8 Stunden 17 %. Nach Umfüllen des Gases und Zufügen frischen Schwefelkohlenstoffs stieg die absorbierte Menge schliesslich auf 39 %. Nach abermaligem Umfüllen und Behandeln mit frischem Schwefelkohlenstoff betrug die Volumenabnahme nach im ganzen 60 Stunden 56 %. Diese Absorption wurde gemessen, nachdem der Schwefelkohlenstoff durch alkoholisches Kali und der Alkohol dann durch konzentrierte Schwefelsäure entfernt worden war. Leider unterbrach ein Unfall den Versuch. Er hätte sicher bis zur völligen Absorption des Argons durchgeführt werden können. Eine bemerkenswerte Fluorescenz trat nicht auf. Das Produkt, das natürlich Quecksilber einschliesst, gab mit Schwefelnatrium behandelt und dann mit Eisenoxydsalzen zusammengebracht keine Rhodanreaktion, sondern nur eine wenig markante Färbung. Stickstoff aber gibt, in gleicher Weise behandelt [1]), Rhodanquecksilber, das durch Schwefelnatrium in Rhodannatrium übergeführt werden kann. Aus der Verbindung des Argons mit Schwefelkohlenstoff liess sich nun — ein Erfolg von grosser theoretischer Bedeutung — das Argon wieder gewinnen. Dazu wurde nicht das zuerst entstandene Produkt, das vielleicht Stickstoff enthalten mochte, genommen, sondern das in der zweiten Operation entstandene, das 1,2 ccm Argon enthalten musste. Aus dem Apparate, in welchem dieses Produkt entstanden war, war das Argon entfernt worden, so dass die Röhre mit Quecksilber angefüllt war. Das innere V-Rohr wurde von Säure entleert und getrocknet und nun die Röhre von oben bis unten bis über den Siedepunkt des Quecksilbers mit einer Flamme erhitzt. Das Gas wurde in drei Portionen nacheinander frei gemacht, die Fraktionen gesondert aufgefangen und nach Entfernung von Schwefelkohlenstoff durch alkoholisches Kali und Entfernung des Alkohols gemessen (Kupferchlorür blieb auf die Gasmenge ohne Wirkung).

Die bei der ersten Erhitzung freigewordene Gasmenge betrug	0,41 ccm
bei der zweiten Erhitzung	0,20 „
„ „ dritten „	0,01 „
Summa	0,62 ccm

Das regenerierte Gas betrug also die Hälfte der absorbierten Menge, eine Zahl, die offenbar dadurch niedrig ausgefallen ist, dass es nicht möglich war, auch die im unteren Teil der Röhre befindliche Substanz genügend zu erwärmen. — Dass dieses Gas wirklich Argon war,

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, 7, p. 27.

Digitized by Google

konnte mit grosser Schärfe bewiesen werden, indem die Benzolreaktion zur Anwendung kam. Die zuerst gewonnenen 0,40 ccm Gas wurden während 8 Stunden mit Benzol der stillen Entladung ausgesetzt und zeigten nicht nur die grüne Fluorescenz in ihrer Eigentümlichkeit und mit ihren charakteristischen Strahlen, sondern sogar die Gleichgewichtsgrenze, indem 0,05 ccm nur absorbiert werden konnten. Ja sogar noch 0,12 ccm der zweiten Fraktion liessen bei gleicher Behandlung die Fluorescenz sowohl wie im Spektroskop die ihr angehörigen Linien erkennen. Damit ist also nicht nur die Synthese einer Argonverbindung, sondern auch ihre Analyse gelungen. Es ist sehr interessant, dass das aus Stickstoff und Schwefelkohlenstoff entstandene Produkt, wie ein dem obigen ganz analog angestellter Versuch bewies, beim Erwärmen keinen Stickstoff freiliess.

Auf ähnlichem Wege ist es weiterhin auch Ramsay[1]) geglückt, eine Reaktion des Argons nachzuweisen. Er ging von der Voraussetzung aus, dass die Verbindungen des Argons deshalb so schwer zu erhalten seien, weil sie als endothermische Verbindungen leicht zerfallen. Es gibt nun dreierlei Wege, eine endothermische Verbindung zu erzeugen: erstens, indem man eine Reaktion wählt, die im ganzen genommen Wärmeentwickelung verursacht (z. B. die Bildung des endothermischen Kaliumhypochlorits aus Kalihydrat und Chlor unter Entstehung von Wasser und Chlorkalium, wobei Wärme frei wird). Diese Methode ist beim Argon bei dem Mangel an Reaktionen ausgeschlossen. Der zweite Weg ist die stille Entladung (Bildung von Ozon aus Sauerstoff). Er ist von Berthelot mit Erfolg betreten worden. Die dritte Methode endlich basiert auf der Thatsache, dass endothermische Verbindungen bei hoher Temperatur stabiler als bei niedrigerer sind, so dass, wenn sie plötzlich aus einem heissen Raum entfernt werden, ein Teil wenigstens der Zersetzung entgehen kann (Bildung von Acetylen im Flammenbogen). Von diesem letzteren Gesichtspunkte aus wird der Versuch unternommen, Argon im Kohlenbogen in eine Verbindung überzuführen. In einem evakuierten Kolben wird zunächst zwischen dünnen Kohlestäben der Flammenbogen hergestellt und so das in der Kohle enthaltene Gas entfernt. Darauf wird der Kolben mit stickstofffreiem Argon gefüllt, mit einem graduierten Reservoir, das trockenes Argon enthält, verbunden, und der Flammenbogen hergestellt. Nach Verlauf von 4 Stunden, in denen der Druck in dem Apparate immer etwas über dem atmosphärischen blieb, so dass Ein-

[1]) Chem. News 72, p. 51.

Digitized by Google

dringen von Luft unmöglich war, wurde abgekühlt. Das Volumen war um etwa 1/5 gestiegen, also eine Veränderung vor sich gegangen. Freilich liess sich auch hier eine Verbindung nicht isolieren. Durch Wasser, Natronlauge oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung wurde keine Volumenverringerung hervorgebracht; also war weder Kohlensäure noch Kohlenoxyd vorhanden. Das entstandene Gas gab ein sehr leuchtendes Spektrum, das von Crookes[1]) beschrieben ist. Neue Linien waren nach ihm nicht vorhanden. Das Spektrum enthielt alle starken Argonlinien; die schwachen Linien waren durch den Reichtum an anderem Lichte überstrahlt. Die Photographieen zeigten schön kanellierte Bandengruppen, welche offenbar einer Kohlenstoffverbindung angehören, denn sie waren identisch mit Kohlensäure- und Cyanbanden. Dies weist auf die Bildung einer Argonkohlenstoffverbindung hin. Ausserdem zeigten sich noch Kohlenstoff- und Wasserlinien. Heliumlinien waren nicht vorhanden.

Dass sich das Argon, soweit die vorhandenen Versuche den Schluss rechtfertigen, dem Organismus des Tieres und der Pflanze gegenüber indifferent verhält, war oben schon gezeigt worden. Freilich stehen Versuche mit Bakterien, wie sie Berthelot[2]) vorschlug, noch aus.

Von höchstem Interesse wäre, wenn sich dieselbe bestätigte, eine Beobachtung von R. Austen[3]), dass nämlich das aus dem Bessemermetall ausgepumpte Gas zwar Stickstoff, aber kein Argon mehr enthält, obwohl für 10 t Eisen ein Luftstrom durch die Birne geblasen wird, der etwa 28 cbm Argon enthält. Die Besonderheit des Bessemerstahles vor den anderen Stahlarten fände demnach in einer Legierung oder Verbindung des Eisens mit dem Argon eine Erklärung.

Im vorangegangenen ist das experimentelle Material zusammengefasst worden, aus dem sich unsere Kenntnis des neuen Gases herleitet. Es entsteht nun die Frage: wie ist dieses gesamte, leider allerdings bei dem Mangel an Material bisher vielfach unvollkommen beobachtete Verhalten zu deuten[4])? Das Interesse, das die Frage

[1]) Chem. News **72**, p. 99.

[2]) Compt. rend. **120**, p. 238.

[3]) Chem. News **71**, p. 62.

[4]) Es mag hier erwähnt sein, dass schon im Jahre 1890 Sedgwick (Chem. News **71**, p. 139) einen Körper von der Natur des Argons vorausgesagt hat, allerdings auf Grund einer durchaus unwissenschaftlichen Spekulation. Er denkt sich aus einem kugelförmigen Elemente, dessen Atomgewicht 20 beträgt, das aber keine Wertigkeit hat, die Atome des Fluors, Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffs dadurch

Digitized by Google

nach der Natur des Argons erregte, hat eine Flut von Meinungen hervorgerufen[1]), welche die seltsamen Eigenschaften des Körpers in Uebereinstimmung zu bringen suchten mit den Grundanschauungen der Chemie. Schien doch der einzige allgemeine Standpunkt, den die Chemie besitzt, von dem aus sich die unendlich mannigfaltigen Thatsachen als ein Zusammengehöriges, Geordnetes erfassen liessen, das periodische System durch die Entdeckung gefährdet. Dieses System, das mit so ausserordentlicher Sicherheit so viele Elemente vorausgesagt hat, hat in der That für den neuen Körper nicht nur keinen Platz vorgesehen: es scheint auch, wenn wir den Entdeckern glauben sollen, ein solcher überhaupt nicht möglich zu sein, ohne das Gesetz als solches zu zerstören. Doch bevor wir an die Diskussion dieses Gegenstandes herantreten, müssen wir uns notwendigerweise die Hauptfragen vorlegen: ist Argon überhaupt ein chemisches Individuum oder ein Gemenge? Ist es wirklich ein Element oder eine Verbindung? Es muss vorweggenommen werden, dass über keinen dieser Punkte bislang etwas absolut Sicheres entschieden ist.

Die Darstellungsweise spricht nicht für einen einheitlichen Körper. Nachdem man den Fehler gemacht hat, den gleichfalls nach einer Restmethode gewonnenen Luftstickstoff für rein anzusehen, wird man sich hüten müssen, das Argon ohne weiteres als ein chemisches Individuum anzusprechen. Allerdings spricht die Schärfe des Siede- und Schmelzpunktes, wie die der kritischen Daten entschieden dafür, und besonders auch der Umstand, dass der Druck des Dampfes des Argons bis zur Verflüssigung des letzten Gasrestes konstant blieb, ferner auch die Uebereinstimmung der beobachteten Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen mit den aus der Theorie von van der Waals erschlossenen. Danach stehen bekanntlich bei gleichen reduzierten Dampfdrucken (d. h. bei denen die Quotienten von Dampfdruck und kritischem Druck gleich sind) die Temperaturen der verglichenen Substanzen in einem konstanten Verhältnis, was Ramsay und Young[2]) für das

entstanden, dass 1, 2, 3 und 4 Segmente, jedes vom Gewicht 2, von der Kugel fortgenommen sind. An den so entstandenen flachen Stellen können sich andere Atome anlegen. Analog sei Argon (Atomgewicht 40) das Ausgangselement für Chlor, Schwefel, Silicium. Freilich sind die so angenommenen Atomgewichtszahlen ganz willkürliche. Interessanter sind die Systeme von C. F. Reed und Le Coq de Boisbeaudran, die älter als die Entdeckung sind, in denen gleichfalls das Argon bereits vorgesehen ist. Sie sollen beim Helium behandelt werden.

[1]) Von denen im folgenden nur die wesentlichen berücksichtigt sind.

[2]) Phil. Trans. **186**, I, p. 257.

Digitized by Google

Argon und Benzol, Sauerstoff und Alkohol sehr nahe nachgewiesen haben. Für die Einheitlichkeit spricht auch, dass bei Operationen, bei denen eine teilweise Trennung hätte stattfinden können, eine solche bislang noch nicht beobachtet worden ist. So hat Lord Rayleigh, um einen eventuellen geringen Gehalt an Helium im atmosphärischen Argon aufzufinden, das Gas mehrfach mit Wasser behandelt, bis schliesslich $^3/_4$ absorbiert waren. Aber ein Unterschied im Spektrum des so gewonnenen und des ungewaschenen Argons war nicht aufzufinden. Es wäre interessant, von diesem Gesichtspunkte aus die Absorption des Argons an Platin- oder Magnesiumelektroden im Geisslerschen Rohre noch genauer[1]) spektroskopisch zu verfolgen. — Dennoch scheinen diese Gründe nicht genügend die Einheitlichkeit des Gases zu beweisen, sondern nur, dass die eine Komponente einer Mischung gegen die andere in der Menge stark zurücktritt oder in den Eigenschaften ihr sehr ähnlich ist. Gegen die Einheitlichkeit spricht auch vielleicht, dass einzelne Argonlinien sich nach Runge und Paschen[2]) als Begleiter des Heliumspektrums (des Cleveïtgases) finden, jedoch nicht alle. Danach wäre das Argon des Cleveïts das reinere.

Die weitere Frage ist: ist Argon ein Element oder eine Verbindung?

Die Reaktionen mit Kohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse elektrischer Kräfte sind eher die eines Elementes als einer Verbindung und besonders ähnlich den analogen Reaktionen des Stickstoffs. Ueberhaupt spricht die grosse Beständigkeit des Körpers und sein ganzes Verhalten gegen die Annahme einer Verbindung, eine Auffassung, die auch nie ernstlich diskutiert worden ist, obwohl sie auch ihre Vertreter gefunden hat: J. Stoney[3]) betrachtet das Argon als eine Wasserstoffverbindung eines in freiem Zustande noch unbekannten Elementes zwischen Wasserstoff und Lithium an der Spitze der vierten Gruppe, des „Infrakohlenstoffs", die in demselben Masse beständiger als die Kohlenwasserstoffe sein würde, wie ein Paraffin in dieser Hinsicht die chemisch aktiven Siliciumwasserstoffe übertrifft. Man könnte nach ihm (Infra C: Atomgewicht $= 2\,^1/_2$ bis 3) eine Verbindung etwa analog $C_{12}H_{16}$, oder ähnlich einem Benzolkohlenwasserstoff (Diphenyl oder Naphthalin), oder auch einen einatomigen Alkohol, analog $C_5H_{11}OH$ etc., annehmen!

---

[1]) Vergl. auch Nasini und Anderlini (s. u.).

[2]) Nature **53**, p. 245.

[3]) Chem. News **71**, p. 67.

Digitized by Google

Diese Auffassung erscheint in der That unhaltbar. Abgesehen von der Beständigkeit gegen Sauerstoff und der Natur des Spektrums, welches durchaus nicht dem einer Verbindung ähnlich ist, müsste man die Existenz zahlloser ähnlicher solcher Körper erwarten. — Der Ansicht A. Gorbows [1]), dass Siliciumstickstoff SiN (Molekulargewicht = 42) vorliegt, widerspricht neben vielem anderen sowohl die Dichte als auch die Valenztheorie.

Ist Argon nun elementarer Natur: welches ist sein Atomgewicht und wo sein Platz im periodischen Systeme? vorausgesetzt, dass auch das Argon sich dem Gesetze von Mendelejeff unterordnet. Lord Rayleigh und Ramsay [2]) halten es mit Recht für bestreitbar, dass das System in seiner heutigen Form vollständig ist, und glauben, dass es noch Elemente geben kann, welche nicht in dasselbe einzureihen sind. Die Berechtigung dieser Ansicht wird sich besonders beim Helium zeigen. Es ist von diesem Gesichtspunkte aus bemerkenswert, dass die jüngsten und genauesten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs, wonach auch dieses Element aus dem Systeme herausfällt, ähnliche Erwägungen nahegelegt haben.

Frägt man sich zuvörderst, wo das periodische System in unserer Form überhaupt für ein Element von der Natur des Argons Raum haben kann, so sieht man ein, dass dies eigentlich nur in der achten Gruppe ist, weniger, weil die Elemente dieser Gruppe auffallende Analogieen mit dem Argon bieten, als, weil hier überhaupt eine etwas wunde Stelle des Systems liegt und auch die bisherigen Glieder dieser Gruppe in gewisser Hinsicht ausserhalb des Systems stehen.

Das Gewicht des Argonmoleküls ist 39,88. Das Gewicht des Atoms wird sich danach richten, wieviel Atome das Molekül zusammensetzen. Die erste Möglichkeit wäre die, dass Atom und Molekül identisch sind. Aber ein Element mit dem Atomgewicht 39,88, das zwischen Kalium und Calcium zu stehen käme, würde das periodische Gesetz umstossen. Für die Annahme der Einatomigkeit haben sich die Entdecker des Gases — übrigens anscheinend nur diese — entschieden, und zwar auf Grund des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, welches, wie gezeigt worden ist, hier den für einatomige Gase berechneten Wert hat. Dagegen ist von vielen Seiten [3]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass jener Wert nur voraussetzt, dass die Energie der Atome gegen die in der translatorischen Bewegung des

[1]) Chem. News **72**, p. 14.

[2]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 367.

[3]) z. B. Nasini, Chem. Ztg. **19**, p. 325.

Digitized by Google

Atomkomplexes bestehende zu vernachlässigen ist, sei es, dass die Atome so eng aneinander gebunden sind, dass sie keine relativen Bewegungen gegeneinander machen können[1]), sei es, dass man mit J. Stoney[2]) annimmt, dass das Molekül aus einer sehr grossen und einer relativ kleinen Masse besteht, deren Energie dann praktisch gleich der des Komplexes ist, oder endlich, dass man einer Darlegung von A. Hill[3]) folgt. Dieser nimmt nach Maxwell an, dass die Moleküle durch eine Repulsivkraft vor direkter Berührung geschützt seien, so dass die Moleküle in ihrer fortschreitenden Bewegung nicht im stande sind, den Teilen des Moleküls Energie abzugeben. C. E. Basevi[4]) weist auch auf Grund mathematisch-physikalischer Erwägungen die Notwendigkeit, Einatomigkeit anzunehmen, zurück. Mendelejeff endlich betont, dass das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei sicher zweiatomigen Gasen etwa 1,4 beträgt. Aber die sehr reaktionsfähigen, gleichfalls zweiatomigen Halogene zeigen einen niedrigeren Wert: Chlor nur 1,3. Der Wert scheint also von der chemischen Energie des Elements mit abhängig zu sein; wie er mit wachsender Energie fällt, kann er mit der Abnahme derselben steigen. Damit wäre die hohe Zahl für das Argon erklärt[5]). (Freilich unterscheidet sich dagegen auch der Wert für den reaktionsfähigen Sauerstoff nicht von dem für den indifferenten Stickstoff!) — Auch der auffallend niedrige Kondensationspunkt des Argons trotz des hohen Molekulargewichts ist für die Einatomigkeit herangezogen worden. Mit dem Atomgewicht 37, dem Mittel zwischen den Atomgewichten des Chlors und des Kaliums, würde das Argon seine Stelle in der achten Gruppe erhalten. Hier würde es nach Lord Rayleigh und Ramsay[6]) nicht schlecht hineinpassen. Der Reihe

$$Si_n^{IV} \quad P_4^{III\text{ u. }V} \quad S_{8\text{ bis }2}^{II\text{ u. }VI} \quad Cl_2^{I\text{ bis }VII}$$

könnte sich ein Element gut anschliessen, dessen Molekül ein Atom und keine Valenz hat (oder die Valenz 8, falls es eine Verbindung bildet). Diese Annahme setzt voraus, dass ein schwereres ähnliches Element dem Gase beigemischt ist, welches die hohe Dichte verursacht.

---

[1]) Armstrong, Chem. News **71**, p. 61; vergl. auch Reynolds, Nature **51**, p. 486; N. A. Langlet, Z. f. anorg. Chem. **10**, p. 291. Anm.

[2]) Chem. News **71**, p. 67.

[3]) Am. Journ. of Science **49**, p. 405; **50**, p. 359.

[4]) Nature **52**, p. 221.

[5]) Z. f. anorgan. Chem. **9**, p. 236.

[6]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 368.

Digitized by Google

Diesem könnte man das Atomgewicht 82 (zwischen Brom 80 und Rubidium 85,5) zuschreiben. Seine Menge müsste dann 6,7% der Mischung betragen, eine Quantität, die gewiss nicht bei der Verflüssigung verborgen geblieben wäre, besonders wenn man die grossen Differenzen der Siedepunkte bei Gliedern einer Gruppe in Betracht zieht. Es ist ferner, um die Einatomigkeit mit dem periodischen Gesetz in Einklang zu bringen, angenommen worden[1]), dass Argon zwar zweiatomig sei, sich aber unter den Versuchsbedingungen im Zustande fast völliger Dissociation befände. Ist das Atomgewicht = 38, so brauchten nur 5% der Moleküle A^2 vorhanden zu sein, um die beobachtete Dichte zu bewirken. Dieser Prozentsatz würde den Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen nicht merklich unter den theoretischen herabdrücken. Aber die Hypothese ist hinfällig, denn das Gas folgt durchaus bei Temperaturen zwischen — 90 und + 280° dem Gay-Lussacschen Gesetze (s. o.) und zeigt keinerlei Abweichungen, welche auf Aenderung des Dissociationsgrades deuten würden. — Es scheint nach dem Vorangegangenen kein Grund zu sein, an der unbequemen Annahme der Einatomigkeit festzuhalten.

Besteht das Argonmolekül aus 2 Atomen, und ist das Atomgewicht 19,94 (gleich der Dichte), so gehört das Element in die achte Gruppe hinter das Fluor und vor das Natrium, eine Auffassung, die manches Bestechende hat. Dann wären alle geraden Serien der achten Gruppe durch Elemente repräsentiert. In die zweite Serie würde das Argon gehören und möglicherweise noch zwei andere sehr ähnliche Elemente[2]). Es könnte auch das Argon eine Mischung dieser drei Elemente darstellen, die sich in den Eigenschaften, insbesondere im Schmelzpunkte und Siedepunkte, so nahe stehen, wie die Metalle der Eisengruppe der vierten Serie, oder die der Palladium- und Platingruppe in der sechsten und zehnten Serie. Nach J. H. Gladstone[3]) passt der Körper seinen Eigenschaften nach nicht übel in diese Stelle. Der Schmelzpunkt ist niedrig, wie es die Nachbarschaft von Stickstoff, Sauerstoff und Fluor erfordert. Auch das Atomvolumen 13,3 stimmt für den angenommenen Platz. Dem Refraktionsäquivalente nach passt Argon sogar nur an diese Stelle[4]). Die Werte sind: Fl = 0,03, A = 0,159, Na = 0,209. Die Glieder der achten Gruppe bilden nach

[1]) P. W. Bevan, Nature **52**, p. 127; Lord Rayleigh und Ramsay, Phil. Trans. **186**, I, p. 240.

[2]) E. Reynolds, Nature **51**, p. 486.

[3]) Nature **51**, p. 389.

[4]) Gladstone, Chem. News **72**, p. 223.

Digitized by Google

Gladstone bei hoch über dem Siedepunkte liegenden Temperaturen keine stabilen Verbindungen, was auch für das Argon gilt. Auch gewisse Gesetzmässigkeiten der Atomgewichtszahlen scheinen das Atomgewicht 20 zu erfordern. Betrachtet man nämlich die Differenzen folgender Atomgewichte:

0 = 16		Fl = 19		Na = 23		Mg = 24		Al = 27,3		Si = 28		P = 31		S = 32		Cl = 35,5
Diff.	3		4		1		3,3		0,7		3		1		3,5	

so erkennt man, dass ein gleichmässiges Schwanken von 3 zu 1 stattfindet, wenn man zwischen Fluor und Natrium das Atomgewicht 20 einfügt.

Ist Argon A_3, und nimmt man sein Molekulargewicht zu 42 an, so erscheint es als allotroper Stickstoff N_3. Diese Möglichkeit ist wohl von Dewar[1]) zuerst erörtert worden und hat grossen Anklang gefunden. Sie ist unter anderen auch von Berthelot[2]) und Mendelejeff[3]) für wahrscheinlich gehalten worden. Dewar begründet die Auffassung theoretisch damit, dass N_3 um so viel indifferenter als das inaktive N_2 sein müsse, wie der rote Phosphor träger als der so reaktionsfähige weisse wäre. Damit wäre die auffallende Passivität des Argons erklärt. Mendelejeff findet eine Stütze für diese Ansicht darin, dass geringe Argonmengen, wie oben beschrieben worden ist, ja auch aus reinem chemischen Stickstoff zu erhalten waren.

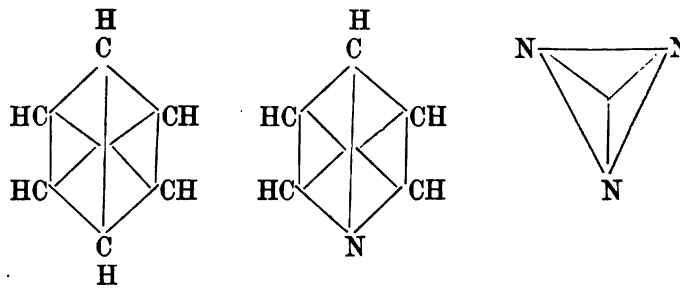
Ferner wäre hierfür eine eigentümliche Beobachtung von Nasini und F. Anderlini[4]) heranzuziehen. Füllt man Argon in ein Geisslersches Rohr mit Magnesiumelektroden, und lässt man eine Zeit lang den Funkenstrom hindurchgehen, so verschwindet das Spektrum des noch vorhandenen Stickstoffs und schliesslich auch des Argons, eine Beobachtung, die, wie erwähnt, auch von anderer Seite wiederholt gemacht worden ist. Nun erscheint aber nach dem Argonspektrum, nach Nasini und Anderlini, wieder das Stickstoffspektrum, bis auch dieses wieder verschwindet und die Röhre nichtleitend wird. Auch als ganz reines Argon angewandt wurde, das anfangs kein Stickstoffspektrum gezeigt hatte, erschien nach Verschwinden des Argonspektrums das Stickstoffspektrum. Zur Erklärung dieser Erscheinung, die anscheinend weder von Crookes, noch von Troost und Ouvard (s. o.) bemerkt worden ist, kann man annehmen, dass der in den Elektroden

[1]) Briefe an die Times cf. Chem. News **70**, p. 87.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. sér. 7, **7**, p. 15.
[3]) Z. f. anorg. Chem. **9**, p. 236.
[4]) A. a. O.

Digitized by Google

okkludierte oder chemisch gebundene Stickstoff bei der Absorption des Argons durch die Elektrode in Freiheit gesetzt wird. Ein Schluss aus dieser Erscheinung auf die Natur des Argons scheint deshalb zunächst nicht gerechtfertigt. Allerdings spricht der Ort des Stickstoffs im periodischen System inmitten der Elemente Sauerstoff, Phosphor, Kohlenstoff, die alle in allotropen Zuständen auftreten können, sehr für die Möglichkeit auch einer Stickstoffallotropie. Es sei übrigens daran erinnert, dass eine allotrope Modifikation des Stickstoffs mehrfach bereits in der Litteratur aufgetaucht ist[1]); allerdings sollte sie andere Eigenschaften haben.

Die Annahme, dass im Argon N_3 vorliege, ist nun aber jedenfalls unhaltbar. Sie bereitet zunächst der Valenztheorie die grösste Schwierigkeit, denn sie widerspricht dem Gesetz von der paaren Valenzzahl: N_3 hat neun Valenzen! B. Brauner[2]) und M. Dennstedt[3]) helfen sich mit zentralen Bindungen, die nach letzterem ähnlich, wie nach Bamberger im Benzol und Pyridin, die grosse Beständigkeit erklären sollen:



Gegen die Annahme von N_3 hat sich mit Entschiedenheit Lord Rayleigh[4]) ausgesprochen. Die Dichte des sorgfältig von Stickstoff befreiten Argons ist eben kleiner als 20. Die Dichte 21 (wie es N_3 verlangt) für reines Gas angenommen, setzt eine Verunreinigung von ca. 15% Stickstoff voraus, die unmöglich anzunehmen ist, da schon $^1/_{10}$% Stickstoff im Argon spektroskopisch erkennbar ist[5]). Abgesehen davon ist diese Annahme schon dadurch höchst unwahrscheinlich geworden, dass wir im Helium auch andere Gase von der Natur des Argons inzwischen kennen gelernt haben, für die ähnliche An-

[1]) Z. B. J. J. Thomson und R. Threlfall, Roy. Proc. **40**, p. 329.
[2]) Chem. News **71**, p. 217.
[3]) Chem. Ztg. **19**, p. 2164.
[4]) Nature **52**, p. 159.
[5]) Siehe bei Helium.

Digitized by Google

nahmen so gut wie ausgeschlossen sind. Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass Argon auch aus einer offenbar chemischen Verbindung mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs erhalten werden konnte, in der man den Komplex N_3 kaum mehr annehmen darf. Wäre es hierin als Stickstoff enthalten, so würde es auch als Stickstoff frei geworden sein, nach Analogie aller bekannten Stickstoffverbindungen. Wäre Argon N_3, so wäre seine Bildung bei der Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure oder ihrer Salze zu erwarten gewesen: A. Peratoner und G. Oddo[1]) in Palermo haben so aber nur Stickstoff erhalten können.

Die Hypothese, dass Argon ein neues Element und „A_3" zu formulieren sei, wo A ein Atomgewicht von ca. 13 hat, ist von F. Rang[2]) verteidigt worden. Er stellt das Element zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und zwar als vierwertig in dieselbe Gruppe, in der der Kohlenstoff steht, zu dem es in ähnlicher Beziehung stehen soll, wie etwa Titan zu Germanium oder Kupfer zu Kalium (s. p. 187). Die Formel:

soll durch die Häufung der Bindungen die grosse Beständigkeit ausdrücken. Das danach berechnete Atomvolumen 8,7 passt gut zwischen die Werte C = 3,4 und N = 15,5.

Gibt man dem Argon die Formel A_4 oder A_5, also ein Atomgewicht 10 oder 8, so passt es in keiner Weise in das System. Die Annahme A_6 führt auf ein Atomgewicht von etwa 6,5, was nach Mendelejeff gleichfalls nicht unwahrscheinlich erscheint. Damit käme Argon in die erste Reihe des Systems und vermutlich an die Spitze der fünften Gruppe oberhalb des Stickstoffs. Die Aufeinanderfolge von Argon, Stickstoff und Phosphor im Systeme würde die Indifferenz des Körpers verständlich machen.

Nach Spekulationen, die W. W. Andrews[3]) angestellt hat, würde das Supraberyllium, was Atomvolumen und Schmelzpunkt betrifft, die Eigenschaften des Argons haben, dem er deshalb das Atomgewicht 1,4 und ein Molekül von sogar 28 Atomen zugeschrieben wissen will.

---

[1]) Chem. News 72, p. 151.
[2]) Chem. News 72, p. 200.
[3]) Chem. News 71, p. 235.

Digitized by Google

Bei Besprechung des Heliums werden diese Erörterungen über die Natur des Argons noch einmal aufzunehmen sein und zum Teil in ein neues Licht rücken. Auch einige Abänderungen und neue Formeln, die man dem periodischen System in neuester Zeit auf Grund dieser Entdeckung zu geben versucht hat, werden besser beim Helium besprochen werden, wo sich eine Erweiterung des Systems noch notwendiger erweisen wird als hier.

Es sei schliesslich hier noch darauf hingewiesen, dass die auffallendste Eigenschaft des Argons, seine chemische Indifferenz, wie die Entdecker bemerken[1]), durchaus nicht ganz ohne Analogie dasteht. Auch das einatomige Quecksilber ist bei 800° nicht mehr fähig, Verbindungen einzugehen. Die Versuche, Argonverbindungen herzustellen, können mit denen verglichen werden, bei denen Quecksilber bei 800° Verbindungen eingehen sollte. In diesem Falle würde sich vielleicht das flüssige Argon anders verhalten.

Helium.

Der Entdeckung des Argons folgte im März 1895 die Entdeckung eines zweiten neuen Gases, des Heliums, durch W. Ramsay nach. Hat schon das Argon durch seine abnormen Eigenschaften in hohem Grade überrascht und der Theorie grosse Schwierigkeiten gemacht, so war dies in noch viel höherem Masse beim Helium der Fall. Hier zeigte sich fast jede einzelne Eigenschaft völlig unerwartet und wesentlich verschieden von den Eigenschaften bekannter Körper. Schon dadurch erweckt das Helium in höherem Grade noch unser Interesse als das Argon. Aber dieser Körper hat bekanntlich noch eine Bedeutung weit über die Grenzen der Chemie hinaus. Er ist nächst dem Wasserstoff einer der Hauptkörper der Sonne und der Fixsterne, soweit das Spektroskop davon Rechenschaft gibt. Mit der ungeheuren Mächtigkeit, mit der der Körper im Weltall vorkommt, kontrastiert seltsam ein überaus spärliches Vorkommen auf der Erde, so spärlich, dass man Helium als einen der allerseltensten irdischen Körper bezeichnen muss[2]). Dies war die Ursache der so sonderbaren Thatsache, dass die Existenz des Körpers schon lange vor seiner Ent-

---

[1]) Z. f. phys. Chem. **16**, p. 368.

[2]) Eine Erklärung dafür wird unten gegeben werden. Es ist auch interessant, dass umgekehrt das Argon einer der verbreitetsten Körper der Erde ist, ohne dass man bis jetzt ein Anzeichen seines Vorkommens ausser der Erde beobachtet hätte.

Digitized by Google

deckung auf der Erde den Astrophysikern bekannt war und dass man es auf der Sonne früher fand als auf der Erde. So hat die Entdeckung des Heliums eine weit zurückdatierende Vorgeschichte.

Im Jahre 1868 bestimmte Norman Lockyer[1]) zuerst das Spektrum der Sonnenchromosphäre. Er fand darin die Wasserstofflinien und neben einigen anderen eine helle gelbe Linie in der Nähe der Natriumlinien, aber brechbarer als diese, welche keinem bisher bekannten Stoffe angehörte und auch unter den Fraunhoferschen Linien sich nicht vorfand. Diese Linie, deren Wellenlänge 5876 war, wurde anfangs dem Wasserstoff zugeschrieben, indem man annahm, dass sie nur unter irdischen Bedingungen nicht sichtbar wäre. Bald aber zeigte es sich, dass die kleinen Verschiebungen, welche die Spektrallinien des Wasserstoffs bei Beobachtung der Protuberanzen infolge der Bewegungen derselben erlitten (Dopplersches Prinzip), von der neuen Linie, welche das Zeichen D_3 (wegen der Nähe der beiden Natriumlinien D_1 und D_2) erhielt, nicht mitgemacht wurden. Damit war die Annahme begründet, dass diese Linie ihre Ursache in einem unbekannten Elemente hat, dem Lockyer und Frankland 1869 den Namen Helium beilegen. Bald werden eine Anzahl weiterer, zum Teil gleichfalls neuer Linien in der Chromosphäre entdeckt, so durch Young eine Linie 4471, welche stets die Linie D_3 begleitet und, wie wir heute wissen, in demselben Grade, wie diese unser Interesse verdient. Sie wird vermutungsweise schon damals der Heliumsubstanz zugeschrieben. Auch diese Linie fand sich nicht unter den Fraunhoferschen. Von folgenden Linien stellte sich nun heraus, dass sie stets im Spektrum der Chromosphäre auftreten[2]). Ihnen beigefügt ist die irdische Substanz, denen sie entsprechen:

	7056 ?		4472 ?
C	6563,05 H		4340,66 H
D_3	5875,98 ?		4101,85 H
	5316,87 ?		3970 H (?)
	4861,50 H		3933,81 Ca

Das Spektrum der aus der Chromosphäre hervortretenden Protuberanzen zeigt die vier hauptsächlichen Wasserstofflinien und wieder die Linie D_3. Die oben angeführte unbekannte grüne Linie 5316,87 ist gleichzeitig charakteristisch für die, wahrscheinlich aus äusserst wenig dichter Materie bestehende Gasmasse, die Corona, welche den

[1]) Vergl. Nature **58**, p. 319.

[2]) Sire J. Landauer, Die Spektralanalyse 1869, p. 155.

Digitized by Google

Sonnenball in weiter Ausdehnung umgibt. Auch in Fixsternen und Nebeln sind unbekannte Chromosphärenlinien gefunden worden. Besonders zeigt der Orionnebel und die Orionsterne die uns interessierende Linie 4472 und einige der Sterne auch D_3.

Die Linie D_3 und mit ihr das Helium ist lange Jahre auf der Erde vergeblich gesucht worden, bis sie von Palmieri im Jahre 1882 [1]) bei der Untersuchung eines lavaähnlichen Auswürflings des Vesuvs aufgefunden wurde. Die Wellenlänge wurde zu 5875 bestimmt. Es ist sehr auffallend, dass, obwohl diese Mitteilung auch in die Lehrbücher übergegangen ist (sie findet sich z. B. in Kaysers Lehrbuch der Spektralanalyse 1883), sie keinerlei Konsequenzen gehabt hat; die vom Verfasser versprochene weitere Mitteilung blieb aus. Unter diesen Umständen muss allerdings W. Ramsay als der Entdecker gelten, dem es nun im März 1895 gelingt, nicht nur diese Linie wieder aufzufinden, sondern auch die demselben zu Grunde liegende Substanz zu isolieren und in ihren Eigenschaften zu bestimmen.

Ramsay [2]) wurde, als er nach Wegen suchte zur Gewinnung des Argons und zur Bildung von Verbindungen des Gases, auf den Cleveït aufmerksam gemacht, ein von Nordenskjöld entdecktes norwegisches Mineral, welches uransaures Uran-Thor-Blei $[(UO_6)_2(U, Th, Pb_2)_3$ (Groth)] darstellt und ebenso wie die nahestehenden Minerale Bröggerit und Uraninit nach F. W. Hillebrands Angabe [3]) bei Einwirkung von Schwefelsäure oder beim Erhitzen im Vakuum Stickstoff entwickeln sollte. Hillebrand hatte vom Uraninitgas das Stickstoffbandenspektrum erhalten und gezeigt, dass das Gas, mit Wasserstoff bei Gegenwart von Säure oder mit Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali den elektrischen Funken ausgesetzt, Kontraktion erlitt. Es gelang ihm, das gebildete Ammoniak in Platinsalmiak überzuführen. Ihm fiel bereits sowohl die Langsamkeit der Kontraktion als auch besonders einige neue Linien auf, die er aber auf Rechnung eigentümlicher Strom- und Druckverhältnisse schob und vernachlässigte. Ramsay erschien es unwahrscheinlich, dass eine Substanz bei der Behandlung mit Säure Stickstoff entwickle. Er wiederholt Hillebrands Versuch. Das erhaltene Gas wird mit Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali dem Funkenstrome ausgesetzt, wobei jedoch eine nur geringe Kontraktion eintritt. Der Rückstand zeigt im Geisslerschen Rohre neben dem Argonspektrum (in welchem übrigens einige violette

[1]) Rend. Acc. di Napoli XX, p. 233.

[2]) Compt. rend. **120**, p. 660, 661; Proceed. of the Royal Soc. **58**, p. 81.

[3]) Bull. U. S. Geological Survey **78**, p. 43.

Digitized by Google

Linien fehlen), eine glänzende gelbe Linie, deren Wellenlänge, 5874,9, von Crookes gemessen wird. Sie stimmt nahe überein mit der siderischen Linie D_3.

Die Versuche werden nun in grösserem Massstabe angestellt. Cleveït entwickelt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) übergossen, schon in der Kälte, reichlich und rasch aber beim Erhitzen das Gas. In einem Versuche gaben 3,662 g Mineral den ganzen Gasgehalt von 26 ccm in ½ Stunde ab. Ein Uraninit, den Hillebrand benutzt hatte und an Ramsay übersandte, reagierte beträchtlich langsamer. Es gaben 2,5 g aber in 15 Stunden dennoch 37,5 ccm Gas. Da dieses Gas noch etwa 10 % Stickstoff enthielt, so sind Hillebrands Resultate nicht zu verwundern. Hätte er seine Versuche mit dem Gase aus Cleveït angestellt, so wäre er, wie Ramsay bemerkt, der Entdecker des Heliums geworden.

Da Helium in den höheren Schichten der Chromosphäre sich zeigt, so war eine geringe Dichte bei dem neuen Gase zu erwarten. Eine vorläufige Bestimmung [1]) am Cleveïtgase ergab die Zahl 3,89 (H = 1); aber das Helium erwies sich nachträglich als stickstoff- und argonhaltig.

Es wurde nun zunächst alles das Helium genannt, was die D_3-Linie zeigte und Linien bekannter Stoffe nicht gab. Bald aber stellte sich heraus, dass andere Linien des irdischen Gases nicht minder das Interesse verdienten. Thalen [2]) mass bei der Untersuchung des Cleveïtspektrums weitere fünf Linien, die gleichfalls in der Chromosphäre gesehen worden waren. Vor allem aber nimmt nun Norman Lockyer, der Entdecker des Sonnenheliums, das Studium auch des irdischen Gases auf. Aus 18 seltenen Mineralien werden durch Erhitzen im Vakuum die Gase extrahiert und spektroskopisch untersucht [3]). Lockyer entdeckt so mit einem Schlage etwa 60 neuer Linien, von denen nach ihm etwa die Hälfte mindestens eine starke Annäherung an chromosphärische Linien zeigt. Unter diesen Linien erweist sich die intensive Linie 4472 als identisch mit der oben angeführten Chromosphärenlinie, welche, wie D_3, ein beständiger Bestandteil des Chromosphärenspektrums ist. Diese Linie ist, wie erwähnt, gleichzeitig häufig gesehen im Spektrum der weissen Fixsterne und ganz besonders charakteristisch für die Sterne des Orionbildes. Eine Anzahl weiterer irdischer Linien wird gleichfalls mit Orionlinien

[1]) Proc. of the Roy. Soc. **58**, p. 84.
[2]) Compt. rend. **120**, p. 834.
[3]) Compt. rend. **120**, p. 1103; Nature **52**, p. 8, 55.

Digitized by Google

indentifiziert. Aus mannigfachen Zeichen schliesst nun Lockyer, dass die unbekannten Linien unmöglich einem Elemente angehören können. Manche Linien des Bröggeritgases treten nämlich nach ihm in der Sonnenchromosphäre mit sehr verschiedener Häufigkeit, eventuell überhaupt nicht auf. Auch zeigen die Gase aus verschiedenen Mineralien zwar stets gewisse gemeinsame Linien; manche Linien aber finden sich nur in einigen Gasen. Die Gase aus Cleveït, Bröggerit und Uranint werden danach als aus mindestens zwei Komponenten zusammengesetzt aufzufassen sein. H. Deslandres[1]) bestätigt nun gleichzeitig die Koincidenz von dreizehn irdischen Linien mit chromosphärischen. Er entwickelt das Gas aus einem Cleveïtkrystall mit Schwefelsäure in einem evakuierten Röhrchen, das mit einem Plükerschen Rohre kommuniziert. Auch Deslandres schliesst daraus, dass die beobachteten Linien in der Chromosphäre weder gleiche Frequenz, noch gleiche relative Intensität haben, dass das Gas des Cleveïts eine Mischung sei. Die Linie D_3 zeigt sich nur in der Kapillare und am positiven Pol; sie fehlt am negativen Pole. An diesem ist eine starke grüne Linie 5016 dagegen sehr glänzend. Später entdeckt Deslandres[2]) auch die Linie 7065,5 in seinem Gase und damit die dritte der vier bislang unbekannten permanenten Chromosphärenlinien! Lockyer[3]) trifft dann dieselbe Linie im Spektrum des Bröggerit- und Euxenitgases an. Somit fehlt heute nur noch eine der permanenten Chromosphärenlinien, freilich die interessanteste, die Coroniumlinie. Spätere Untersuchungen am Eliasit, einem Bleicalciumbaryumsilikat, führen Lockyer[4]) sogar zu dem Schlusse, dass hier noch ein weiteres Gas vorliegt, das mit dem des Cleveïts und Bröggerits vereinigt ist. Das Mineral wurde im Vakuum erhitzt, die Destillationsprodukte in vier Fraktionen aufgefangen und untersucht. Es ist bemerkenswert, dass die ersten Fraktionen keine Spur der Linie D_3 gaben; die dritte Fraktion erst zeigte die helle gelbe Linie. Es seien diese Beobachtungen schon hier verzeichnet, obwohl unten noch eingehend darauf eingegangen werden muss.

Es erregte nun nicht geringe Bestürzung, als C. Runge und F. Paschen[5]) alle diese neuen Errungenschaften umzustossen drohten, indem sie auf Grund sorgfältiger Messungen dis Identität der irdischen

[1]) Compt. rend. **120**, p. 1112.
[2]) Compt. rend. **120**, p. 1331.
[3]) Chem. News **71**, p. 295.
[4]) Chem. News **72**, p. 283.
[5]) Chem. News **71**, p. 283; Chem. Ztg. **19**, p. 997.

Digitized by Google

und solaren gelben Linie bestritten. Mit einem vorzüglichen Rowland-schen Konkavreflexionsgitter ausgestattet, einem Instrumente, das den zu obigen Messungen, insbesondere von Crookes, verwendeten weit überlegen war, konstatierten sie, dass die gelbe Cleveïtlinie doppelt sei. Die hellere, brechbarere Linie hat die Wellenlänge 5875,883, die schwächere 5876,206, wobei der Fehler nur $\pm$ 0,025 betrug. Die Sonnenlinie, von Rowland selbst gemessen, aber war einfach und hatte die Wellenlänge 5875,982, liegt also zwischen den beiden Cleveïtgaslinien. Aber es zeigt sich, als die Verfasser in ihrem Gas unter einem Drucke von einer halben Atmosphäre nach Einschaltung einer Leidener Batterie knackende Funken überspringen liessen, dass auch das irdische Linienpaar verwaschen wurde und das Aussehen der Sonnenlinie annahm [1]). Bei Anwendung der Glimmentladung erlangten die Linien ihre Schärfe wieder. Zweifellos aber war die Identität bewiesen, als es W. Huggins [2]) im Juli bei sehr klarem Himmel gelang die chromosphärischen Linien gleichfalls doppelt zu beobachten. Dies gelang allerdings nur bei Beobachtung passender Proëminenzen in den oberen Chromosphärenschichten, während dicht am Sonnenrande in den dickeren Schichten die Linien verbreitert und verwaschen erschienen, so dass der Zwischenraum zwischen ihnen verschwand. Gleichzeitig bestätigt Hale [3]) in den Vereinigten Staaten diese Beobachtung und weiterhin auch Lockyer [4]).

Die weitere Untersuchung über das neue Gas wird nun von W. Ramsay, J. Norman Collie und Morris Travers gemeinschaftlich geführt [5]). Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, welche Mineralien das Gas mit der Linie D_3 entwickelten, und welche als Quelle für die Bereitung dienen konnten. Die Methode, nach der aus kleinen Mengen Mineral das Gas gewonnen wurde, bestand darin, dass 2 bis 5 g der grob gepulverten Substanz in einem kleinen, vorher evakuierten Kolben eines Verbrennungsrohres erhitzt wurden. Durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd wird entweichendes Wasser und Kohlensäure zurückgehalten und nun die Temperatur gesteigert bis zum Zusammensinken des Kolbens. Da viele der untersuchten Mineralien Wasserstoff entwickelten, wurde das Gas mit der Pumpe extrahiert und mit Sauerstoff und dem elektrischen Funken behandelt. Der Sauer-

[1]) Sitzungsber. d. Akad. der Wissensch. z. Berlin 1895, p. 639.
[2]) Chem. News **72**, p. 27.
[3]) Chem. News **72**, p. 27; Astron. Nachr. **138**, p. 227.
[4]) Chem. News **72**, p. 271.
[5]) Journ. of the Chem. Society London **67**, p. 684; Nature **51**, p. 306, 331.

Digitized by Google

stoff wurde durch pyrogallussaures Natron absorbiert. Dann wurde das Gas, das durch eine sinnreiche Anordnung in das Geisslerrohr ohne Verluste eingeführt werden konnte, spektroskopisch untersucht. Die Spektra wurden fast in allen Fällen mit dem des Cleveïtgases verglichen. Charakteristisch schienen fünf sehr brillante Linien, je eine im Rot, Gelb, Grün, Blau und Violett. So wurden 25 verschiedene Mineralsorten, meist Verbindungen seltener Erden, darunter aber auch natürliches Platin zweier Fundorte, untersucht. Von 30 Stücken gaben 15 wechselnde Mengen von Heliumgas. Es waren Yttrotantalit und Fergusonit, Samarskit, Hjelmit, Tantalit, Pechblende, Polykras, alles uranhaltige Minerale; ferner Monazit von vier Fundorten, Xenotim, Orangeït und Thorit. Daraus ergibt sich, dass das Helium aus Salzen von Uran, Yttrium und Thorium zu erhalten ist. Welches dieser Elemente die Ursache des Vorhandenseins des Gases ist, ist allerdings kaum zu entscheiden. Nach dem Vorkommen in der Pechblende zu schliessen, ist Uranoxyd allein genügend, das Helium zurückzuhalten. Aber dass Uran nicht die einzige Ursache ist, beweist das Vorkommen im uranfreien Monazit und Xenotim (PO_4) (Ce, La, Th) und Po_4 (Y, Ce). Vielleicht liegt in dem hohen Atomgewicht des Urans und Thoriums und dem niedrigen des Heliums eine Ursache des Zusammenhangs.

Uranoxyd, das man im Heliumgas erwärmte und dann abkühlte, enthielt kein Gas. Mit Yttrium- und Thoriumoxyd und den Gemischen beider mit Uranoxyd sind Versuche noch nicht gemacht worden. W. Ramsay[1]) fand das Gas auch in dem Meteoriten von Augusta County, der schon als Argonquelle genannt worden ist, in geringer Menge. Hier handelt es sich also um eine Art von siderischem Helium. Von hervorragendem Interesse ist das häufige Vorkommen des Heliums in Mineralwässern, obwohl das Gas in Wasser sehr schwer löslich ist (s. u.). H. Kayser[2]) fand es, wie erwähnt, in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald neben Argon. L. Troost und Bouchard fanden es neben Argon[3]) in einer schwefelhaltigen Quelle der Pyrenäen bei Cauterets; eine andere Quelle desselben Ortes enthielt nur Helium, eine dritte aber Helium, dessen Spektrum jedoch noch viele rote und orange Linien zeigte, so dass noch ein weiteres Element vorliegen kann. Das anscheinend reichliche Vorkommen in einer Lithiumquelle bei Maizières ist gleichfalls bereits erwähnt worden, ebenso wie das Vorkommen in den heissen Quellen von Bath. Ferner zeigte sich eine

[1]) Nature **52**, p. 224.
[2]) Chem. Ztg. **19**, 1549.
[3]) Siehe dieses.

Digitized by Google

Andeutung der D_3-Linie in dem Gase aus den Quellen von Buxton (neben Argon, s. bei Argon). Da Helium sonst nur in den seltenen Mineralien auftritt, so kann die Untersuchung der Gase aus Mineralquellen wohl zu Schlüssen auf die Natur des Gesteins, das die Wässer durchsickert haben, führen (L. Troost und L. Ouvard)[1]). Ch. Bouchard[2]) erörtert die Frage, ob die therapeutische Wirkung jener Wässer auf das Vorhandensein von Argon oder Helium zurückzuführen sei. Bei der Indifferenz der Gase wird die Frage von vornherein wohl zu verneinen sein. Das Argon findet sich überdies im indifferenten Fluss- und Meerwasser, sogar relativ reichlich, ist also so gut wie sicher unwirksam. Möglich ist nach seiner Meinung, dass eine geringe Menge einer Verbindung des Heliums mit einem Mineralbestandteil, wenn auch nur wenig in Wasser löslich, die Ursache der therapeutischen Wirkung sein könne.

Der Umstand, dass Helium in der Quelle von Wildbad in die Luft entweicht, legte H. Kayser[3]) den Gedanken nahe, das Gas in der Luft aufzusuchen. Und wirklich gelang es demselben, in einer Plükerschen Röhre, die mit einem der Bonner Atmosphäre entstammenden Argon gefüllt war, die Heliumlinie D_3 zu beobachten und die Heliumlinie 3889 zu photographieren. Freilich waren die Linien sehr schwach. Eine ähnliche Beobachtung ist auch von S. Friedländer mitgeteilt worden[4]). Als er die Entladung eines grossen Ruhmkorffs mehrere Stunden durch eine mit Argon gefüllte Röhre mit Platinelektroden gehen liess, absorbierte das Platin unter Funkensprühen die Gase, und nach längerem Durchleiten wurden einige vorher sehr schwache Linien merklich heller, deren Wellenlängen — freilich mit einem Spektroskope nur geringer Dispersion bestimmt — auffallend übereinstimmten mit den Linien des Heliums. Es wurden D_3 und sechs andere Heliumlinien bestimmt. Damit ist das Vorhandensein des Heliums in der Luft sehr wahrscheinlich gemacht. Dem steht allerdings ein Versuch von Lord Rayleigh[5]) gegenüber. Offenbar wird, da Helium nach Rayleighs Bestimmung nur $^1/_5$ so löslich, wie Argon in Wasser, ist, in einer Helium-Argonmischung, welche in Wasser gelöst wird, bis nur ein geringer Bruchteil übrig bleibt, der Anteil des Heliums in dem Reste ungemein erhöht werden. Es wurden nun 60 ccm

[1]) Compt. rend. **121**, p. 798.
[2]) Compt. rend. **121**, p. 800.
[3]) Chem. Ztg. **19**, p. 1549.
[4]) Die chemische Industrie **19**, p. 64.
[5]) Z. f. phys. Chem. **19**, p. 371.

Digitized by Google

Argon mit gut ausgekochtem Wasser in einer grossen Flasche lange Zeit geschüttelt. Nachdem die Absorption aufgehört hatte, wurde der Rest mit Sauerstoff dem Funkenstrom ausgesetzt, bis in dem Spektroskope kein Stickstoff mehr sichtbar war. Alsdann folgte eine Behandlung mit ausgekochtem Wasser, bis das Volumen auf 1,5 ccm reduziert war. Dieser Gasrest wurde spektroskopisch untersucht, das Spektrum zeigte aber keinerlei Unterschied gegenüber dem des ursprünglichen Argons. Lord Rayleigh schliesst, dass, wenn Helium in der Atmosphäre vorhanden ist, es wahrscheinlich viel weniger als $^1/_{10000}$ beträgt.

Eine eigentümliche Beobachtung hat A. Belopolski[1]) angegeben. Dieser hat wiederholt die D_3-Linie der Protuberanzen von feinen dunklen Linien durchzogen gesehen, deren zwei die Wellenlänge 5876,0 und 5875,8, also sehr nahe den Heliumlinien, haben. Diese Absorptionslinien hält Belopolski für irdischer Natur: die Erscheinung blieb bei sehr trockenem und kaltem Wetter aus und zeigte sich wieder bei sehr feuchter und wärmerer Luft.

Wie das nun auch zu deuten sein mag, jedenfalls ist die Heliummenge in der irdischen Atmosphäre verschwindend, und diese Thatsache muss zunächst ganz unverständlich erscheinen, wenn man die ungeheuren Heliummassen des Weltalls dagegen hält. J. Stoney[2]) hat dafür eine Erklärung gegeben. Danach ist die Geschwindigkeit der Moleküle der leichten Gase, wie Wasserstoff und Helium, zu gross, als dass die relativ geringe Gravitation der Erde ihr dauernd das Gleichgewicht halten könnte. So entwich Wasserstoff und Helium aus der Erdatmosphäre und sammelte sich um die grossen Attraktionszentren, die Fixsterne und die Sonne, deren Atmosphären zum grössten Teil aus diesen Gasen zu bestehen scheinen. Soweit der reaktionsfähige Wasserstoff Verbindungen einging, blieb er zurück; das inaktive Helium aber entwich fast vollständig, während das zwar gleichfalls inaktive, aber schwere Argon auf der Erde zurückgehalten wurde[3]).

Ueber das Vorkommen der neuen Linien in der Sonnenchromosphäre ist bereits gesprochen worden. Was das sonstige Vorkommen im Weltall betrifft, so ist für einige der Linien von Lockyer die

---

[1]) Naturw. Rundschau **9**, p. 555.

[2]) Chem. News **71**, p. 67.

[3]) Aus demselben Grunde erklärt sich die Nichtexistenz einer Atmosphäre von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff auf dem Monde. Deshalb kann auch nach Stoney kein Wasserdampf auf dem Mars, wohl aber Argon vorhanden sein.

Digitized by Google

Identität mit Linien der weissen Orionsterne und des Orionnebels gezeigt worden. Aber nach H. C. Vogel ist das Cleveïtgasspektrum nicht in dem Masse, wie angenommen worden ist, auf diese Sterne beschränkt. Vogel hat die Koincidenz von 15 Linien des Cleveïtgases mit den Linien der Spektren von 10 Orionsternen gezeigt. Ausserdem aber konnten die charakteristischen Linien des irdischen Gases noch in 25 anderen hellen Sternen konstatiert werden [1]). Vogel [2]) hält die Anwesenheit der Spektrallinien des Cleveïtgases in diesen hellen, d. i. sehr heissen Sternen, die sich also noch im Anfangsstadium der Entwickelung befinden, für in solchem Grade charakteristisch, dass er darauf eine Klassifikation eines Teiles der Gestirne gründet.

Beifolgende von Lockyer [3]) gegebene Tabelle gibt einen Ueberblick über die Beziehungen der neuen Linien eines Uraninits zu denen des Weltalls:

Uranitgas	Chromosphäre nach Young: Frequenz	Sonnenfinsternis 1893: grösste Intensität = 10	Orionnebel: grösste Intensität = 6	Bellatrix: grösste Intensität = 6	Crookes Messungen
706,55	100	. .	. .	. .	706,55
667,83	25	. .	. .	. .	667,81
637,16	5	—	—	—	—
634,73	10	—	—	—	—
614,19	15	—	—	—	—
612,243	5	—	—	—	—
606,57	5	—	—	—	—
599,16	15	—	—	—	—
587,59	100	587,60	587,60	587,60	587,60
542,99	8	—	—	—	—
540,41	5	—	—	—	—
504,82	2	. .	. .	. .	504,71
501,58	30	501,60 (4)	. .	501,60 (1)	501,59
492,23	30	492,20 (4)	492,4 (3)	492,20 (2)	492,26
471,34	2	471,32 (5)	471,6 (2)	471,50 (3)	471,34
447,18	100	446,18 (10)	447,2 (4)	447,20 (6)	447,15
438,95	1	439,00 (1)	439,0 (2)	438,90 (5)	438,63
402,65	(15)	402,60 (6)	402,6 (3)	402,60 (6)	402,61
396,40	—	396,38	—	396,40 (3)	396,48
388,87	—	? [4])	—	? [4])	388,85

[1]) Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissensch., Berlin 1895, p. 947.

[2]) Vergl. auch Lockyer, Nature **53**, p. 319, 345; Scheiner, Naturw. Rundschau XI, p. 1.

[3]) Chem. News **72**, p. 271.

[4]) Die Linie lag zu nahe der H-Linie, um genau bestimmt zu werden.

Digitized by Google

Eine genaue Bestimmung der Konstanten des Heliums wurde von Ramsay, Collie und Travers[1]) (s. o.) an den Gasen aus Cleveït und aus Bröggerit ausgeführt, welche (wie auch Uraninit) allein zur Darstellung grösserer Gasmengen geeignet erschienen. Es wird zunächst aus Bröggerit Gas durch Erhitzen im Vakuum frei gemacht (40,49 g geben 124,5 ccm Gas). Um zu entscheiden, ob Helium oder vielleicht eine Heliumwasserstoffverbindung — die dann möglicherweise bei der Funkenbehandlung mit Sauerstoff oder durch das glühende Kupferoxyd zerstört werden konnte — vorliegt, wird das Gas von Kohlensäure durch Natronlauge befreit, wonach 78 ccm übrig bleiben, und nun über Nacht über Palladiumschwamm stehen gelassen, in der Voraussetzung, dass so nur Wasserstoff absorbiert, aber nicht eine Wasserstoffverbindung zersetzt werde. Die Kontraktion betrug etwa $^1/_{30}$ des Volumens (= 2,6 ccm). Nun wird das Gas mit Kupferoxyd in der Weise behandelt, dass das gebildete Wasser durch die Zunahme eines Phosphorpentoxydrohres bestimmt werden konnte. Die Gewichtszunahme entsprach nur 2 ccm Wasserstoffgas. Diese geringe Menge konnte nicht durch Zersetzung einer Wasserstoffverbindung des Heliums entstanden sein, sondern war offenbar als freier Wasserstoff vorhanden, der von Palladium nicht angegriffen worden war.

Zur Bestimmung der Dichte wurde Bröggerit im Vakuum erhitzt und das entwickelte Gas von Kohlensäure durch Natronlauge und von Wasserstoff durch glühendes Kupferoxyd befreit. Die Dichte des zunächst noch stickstoffhaltigen Gases betrug dann 2,481. Nun wurde durch wiederholtes Ueberleiten über stark bis zur Verdampfung erhitztes Magnesium der Stickstoff und durch Kupferoxyd und Phosphorpentoxyd die Reste von Wasserstoff entfernt. Die Dichte des so völlig gereinigten Gases war **2,152.** — Ferner wurde Bröggerit, der den durch blosses Erhitzen frei werdenden Gasgehalt bereits abgegeben hatte, durch schmelzendes Kaliumhydrosulfat zersetzt und wie oben succesive die Verunreinigungen absorbiert. Die Dichte dieses Gases hätte von der des obigen Gases abweichen können; sie erwies sich so gut wie identisch = **2,187.** — Nun wurde aus Cleveït durch Erhitzen im Vakuum — der Rest des Gases durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat — das Gas entwickelt und mit Natronlauge und glühendem Kupferoxyd behandelt. Das Gas enthielt keinen Stickstoff, wie die spektroskopische Prüfung ergab[2]). Die Dichte betrug **2,205.** —

[1]) Nature **52**, p. 331.

[2]) Der Stickstoffgehalt des Bröggeritgases stammt nach Ramsay sicher nicht aus etwa eingedrungener Luft.

Digitized by Google

Das Mittel der drei Bestimmungen war **2,181.** Diese Bestimmungen wurden an etwa 33 ccm Gas gemacht. Die drei Gasproben wurden nun gemischt und von neuem mit den Absorbentien für Stickstoff und Wasserstoff, mit Magnesium, Kupferoxyd, Natronkalk und Phosphorpentoxyd, behandelt. Die Dichte wurde dann in einem grösseren Ballon von 162,8 ccm bestimmt, wobei der Fehler 0,3 % nicht überschreiten konnte, wahrscheinlich aber weit geringer war. Sie betrug **2,218** (O = 16).

Auch N. A. Langlet[1]), Cleves Schüler, hat eine Bestimmung der Dichte des Cleveïtgases ausgeführt. Er beschreibt ausführlich das Verfahren, das zur Darstellung und Reinigung des Gases eingeschlagen worden ist. Ein meterlanges Verbrennungsrohr wurde mit einer Schicht von Mangankarbonat beschickt, dann mit einer Mischung des gepulverten Cleveïts und Kaliumhydrosulfats und schliesslich mit einer Kupferoxydschicht aufgefüllt. Das Kupferoxyd wurde zum Glühen erhitzt und die Luft durch Erhitzen des Mangankarbonats durch Kohlensäure verdrängt. Nun wurde die Mischung einige Augenblike ihrer ganzen Länge nach erhitzt und das zuerst sich entwickelnde Gas, um die darin enthaltene Luft zu entfernen, durch Kohlensäure fortgetrieben. Dann erst wurde bis zu voller Glut erhitzt und das lebhaft entwickelte Gas in einem dem Schiffschen Nitrometer ähnlichen Apparat über 50%iger Kalilauge aufgefangen. Von da gelangte das Gas durch ein langes Rohr mit glühendem Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und glühendem Magnesium direkt in den sorgfältig evakuierten, 100 ccm fassenden Ballon hinein. Die Dichte wurde zu **2,00** (H = 1) gefunden. Das Gas wurde nun nochmals durch dasselbe Rohr geleitet und wieder die Dichte bestimmt. Sie war unverändert.

An diesem Gase bestimmte Langlet die Schallgeschwindigkeit. Sie betrug 1002 m in der Sekunde bei 20°. Das Verhältnis der spezifischen Wärme berechnet sich danach zu **1,67**, also identisch mit dem theoretischen Werte. Die Dichte war auch nach diesem Versuche unverändert geblieben. — Auch Ramsay nahm an seinem Gase von der Dichte 2,218 Bestimmungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen nach derselben Methode vor. Aus sieben Messungen, die hier sehr mühsam waren, ergab sich der Wert **1,632**. Dieselbe Gasprobe wurde nun nochmals durch mehrstündiges Zirkulieren über verdampfendem Magnesium und über Kupferoxyd gereinigt und von neuem die Dichte bestimmt. Sie betrug **2,133**. Neue Bestimmungen der Wellenlänge

[1]) Z. f. anorg. Chem. **10**, p. 289.

Digitized by Google

des Schalles wurden an derselben Gasprobe vorgenommen und ergaben für das Verhältnis der spezifischen Wärme den Wert 1,652. (Schon früher hatte Ramsay an der unreinen Gasprobe, deren Dichte er zu 3,89 angab (s. o.), Bestimmungen dieses Verhältnisses ausgeführt und in unvollkommenen Versuchen die Werte 1,863 und 1,74 erhalten.) Jedenfalls ist der Wert als identisch mit dem von Langlet bestimmten und somit dem theoretischen anzusehen. Es liegt also auch hier der Fall des Argons vor.

Nimmt man den zuletzt von Ramsay gefundenen Wert der Dichte 2,133 als den besten, so ist die Uebereinstimmung mit dem von Langlet, 2,00, genügend, zumal, wenn man bedenkt, dass das angewandte Helium als Individuum nicht betrachtet werden kann. Helium ist also nächst Wasserstoff der leichteste Körper. Das Molekulargewicht ist somit etwa = 4.

Im Wasser ist nach Ramsay Helium nur wenig löslich. Bei 18,2 ° löste 1 Vol. Wasser 0,0073 Vol. Helium, also 1/5 von der Menge des Argons. Seine Löslichkeit ist also die geringste aller bekannten Gase. Im absoluten Alkohol und Benzol ist es ganz unlöslich.

Im allgemeinen ist die Löslichkeit eines Gases proportional dem Siedepunkte desselben. Dies lässt auf einen sehr niedrigen Kondensationspunkt für das Helium schliessen. In der That ist es K. Olszewsky[1]), dem es vor kurzem ja auch gelang, die Konstitution des in dieser Hinsicht widerstandsfähigsten Gases, des Wasserstoffs, zu bestimmen, nicht gelungen, das Gas zu kondensieren. Das Heliumgas wurde in einem Cailletetschen Apparate zunächst bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs (— 182,5 °) einem Drucke von 140 Atm. unterworfen und plötzlich von dem Drucke befreit, ohne dass eine Wirkung eintrat. Nun wurde bei einem Drucke von 150 Atm. die Temperatur der festen Luft — 225 ° angewandt und der Druck plötzlich auf 50 Atm. erniedrigt, was der Berechnung nach einen Temperatursturz auf etwa — 234,6 ° (der kritischen Temperatur des Wasserstoffs) zur Folge hatte, ohne dass Veränderungen eintraten. Auch Erniedrigung des Druckes von 150 Atm. bei — 225 ° auf 20 Atm. (Temperatur 246,4 °), auf 10 Atm. (Temperatur 252,8 °) und auf 5 Atm. (Temperatur 257,7 °) bewirkte keinerlei Anzeichen von Kondensation. (Der Siedepunkt des Wasserstoffs liegt bei 243,5 °.) Schliesslich wurde der Druck von 150 Atm. auf 1 Atm. sinken ge-

[1]) Nature 52, p. 544; La Nature, Paris 1895, 19. Oktober, p. 322. Herr Prof. Olszewsky hat mir freundlich diese Mitteilung als authentisch bestätigt.

Digitized by Google

lassen, wobei die enorm niedrige Temperatur von etwa — 265° (oder etwas niedriger noch) erhalten worden sein musste. Aber auch jetzt war nicht das mindeste Anzeichen von Veränderung zu bemerken. Man bedenke, dass diese Temperatur nur noch 7—8° von dem absoluten Nullpunkte entfernt ist! Vielleicht wird Anwendung von noch höherem Anfangsdrucke und niedrigerem Enddrucke zur Verflüssigung führen. Jedenfalls wird es mit Hilfe des Heliums möglich sein, noch einige Grade näher an den absoluten Nullpunkt heranzurücken und womöglich bei diesen Temperaturen physikalische Beobachtungen zu machen. So unterbricht das Helium, wie das Argon, die Regel, dass ein Gas um so schwerer kondensierbar ist, je geringer seine Dichte. Es müssen, da wir Helium nicht als einheitlichen Körper auffassen können, jedenfalls also beide Bestandteile des Gases einen enorm niedrigen Siedepunkt haben.

Lord Rayleigh[1]) bestimmte die Lichtbrechung und Viskosität des Heliums mit demselben Apparate, der beim Argon verwandt worden war. Das Verhältnis der Refraktion des Heliums zu der der Luft ist = 0,146. Die bisher bekannte kleinste Refraktion war die des Wasserstoffs = 0,5 von der der Luft.

Die Zähigkeit verhält sich zu der der Luft wie 0,96 : 1.

Kuenen und Randall[2]) haben auf Ramsays Veranlassung gezeigt, dass auch für das Helium die Gasgleichung $pv = RT$ gilt und dass R konstant ist in dem Temperaturintervall von 0° bis 280°, dem Siedepunkte des Bromnaphthalins. Der Ausdehnungskoëffizient betrug zwischen 0 und 100°: 0,003665. Nach dem obigen ist das Helium als „inkoërcibel" und gleichzeitig einatomig das „idealste" bekannte Gas. R. Quinan[3]) hatte vorgeschlagen, das Argon zu Gasthermometern bei hohen Temperaturen zu verwenden, da es als einatomiges Gas nicht dissociierbar sei. Mit mehr Grund würde man das Helium, als praktisch wirklich permanentes Gas, als Thermometerfüllung bei besonders niedrigen Temperaturen anwenden. So haben auch Olszewsky und Estreicher die Siedepunkte der Gase der Luft bei niederem Drucke mit einem Heliumthermometer bestimmt und sie identisch gefunden mit der durch das Wasserstoffthermometer angegebenen.

Die bei weitem wichtigste Eigenschaft des Heliums ist nach allem Vorangegangenen natürlich sein spektrales Verhalten, das es ge-

[1]) Z. f. phys. Chem. **19**, p. 370.
[2]) Chem. News **72**, p. 295.
[3]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**. p. 477.

Digitized by Google

stattete, den Körper im Weltenraume wahrzunehmen lange Zeit, bevor man ihn in Händen hatte, und ihn mit aller Schärfe durch Entfernungen zu erkennen, die so gross sind, dass sie für alle irdischen Verhältnisse nicht von der Unendlichkeit verschieden sind. Das Studium des Heliumspektrums, das wichtigen Aufschluss verspricht über die Natur der Weltkörper, ist deshalb in gleicher Weise Gegenstand des Interesses der Chemiker sowohl, wie der Physiker und Astrophysiker gewesen. Es wurde schon erwähnt, dass wenigstens die anfangs von Ramsay im Heliumspektrum gesehenen Argonlinien auf Verunreinigung zurückzuführen waren. Jedoch geben Ramsay [1]) sowohl wie Deslandres [2]) an, dass die (in der Chromosphäre permanent vorkommende) rote Linie 7065 des Heliums identisch sei mit einer Linie des roten Argonspektrums; nach Ramsay auch noch eine zweite rote Linie, diese aber mit einer Linie des anderen Argonspektrums. Erstere Linie ist im Helium schwach, im Argon intensiv; letztere im Helium stark, im Argon schwach. Aber nach den genauen Messungen H. Kaysers [3]) fällt die Linie 7065 des Heliums nicht mit einer Argonlinie zusammen. Eine eingehende Beschreibung des Heliumspektrums hat Crookes [4]) gegeben, der die Spektren von fünf verschiedenen Gasproben (Cleveït-, Uraninit- und Bröggeritgas, sowie das nach obiger Beschreibung gereinigte Gas von Ramsay und Bröggeritgas von Lockyer) als in der Hauptsache identisch nachweist. Es wird jedoch unten gezeigt werden, dass im Spektrum dieser Gase wahrscheinlich noch eine grosse Zahl von Argonlinien vorhanden war, ein Umstand, der allerdings auch den Wert der Dichtebestimmung Ramsays ein wenig beeinträchtigt. — Die Verdoppelung der charakteristischen gelben Linie ist nur bei grosser Dispersion zu sehen. Der Abstand der beiden Komponenten ist etwa $^1/_{50}$ von dem der beiden Natriumlinien. Uebrigens erscheint die gelbe Linie erst bei stärkeren Entladungen. Bei geringer Stromstärke ist die gelbe Linie kaum sichtbar, und die Entladung, die sonst gelb gefärbt ist, zeigt ein stahlblaues Licht [5]).

Die vielen Beobachtungen des Spektrums wiesen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass eine Mischung mehrerer Gase vorliegt. Diese Ansicht wird fast mit Sicherheit bestätigt durch die glänzenden Untersuchungen des Heliumspektrums von Runge und Paschen [6]).

[1]) Nature **52**, p. 333. — [2]) Compt. rend. **120**, p. 1333.
[3]) Chem. News **72**, p. 99. — [4]) Z. f. anorg. Chem. **11**, p. 6.
[5]) Nature **52**, p. 333.
[6]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Berlin 1895, p. 639 u. 759.

Digitized by Google

Hier muss etwas weiter ausgeholt werden [1]).

Schon Balmer hatte entdeckt, dass sich die Schwingungszahlen (d. i. das Reziproke der Wellenlängen) des Wasserstoffspektrums mit sehr grosser Genauigkeit durch die Formel wiedergeben lassen:

$$\lambda^{-1} = A - 4Am^{-2},$$

wo m die Reihe der natürlichen Zahlen von 3 an bedeutet; A ist eine Konstante. Runge und Kayser haben nun ähnliche Gesetzmässigkeiten auch in den Spektren vieler Metalle statuiert. Freilich war hier weder das Gesetz so einfach, noch die Annäherung so vorzüglich wie beim Wasserstoff. Aber das Gesetz tritt deutlich zu Tage. Danach lassen sich die Linien durch die Verallgemeinerung der Balmerschen Formel

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4}$$

ziemlich gut berechnen. Und zwar hat jedes Element der Alkaligruppe drei Serien von Linienpaaren (ausser das Lithium, bei dem nur einfache Linien beobachtet werden), deren jede einer anderen Formel folgt. Die Konstanten werden berechnet, indem man aus jeder Serie gewisse (drei) Schwingungszahlen bestimmt und die Zahlen 3, 4, 5 in die drei Gleichungen einsetzt. Kayser und Runge unterscheiden nun bei den Alkalien: 1. Die Hauptserie, bestehend aus den stärksten, leicht umkehrbaren Linien. Mit zunehmendem m nimmt die Schwingungsdifferenz der Linien ab. 2. Erste Nebenserie von starken, unscharfen Linienpaaren mit gleicher Schwingungsdifferenz. 3. Zweite Nebenserie. Schwächere, aber schärfere Linienpaare mit gleicher Schwingungsdifferenz wie bei 2. Die Nebenserien laufen an derselben Stelle aus. Die erste ist stärker zusammengezogen als die zweite. Die Hauptserie aber erstreckt sich weiter in den brechbareren Teil.

Solche Serien zeigt nun deutlich auch das Cleveïtgasspekrum. Und zwar sind nach Runge und Paschen sechs solcher Serien zu unterscheiden, von denen jeweils drei zusammengehören. Die so geordneten Linien stellt die folgende Tabelle dar, welche alle von Runge und Paschen beobachteten Linien des Cleveïtgases umfasst.

Die intensiven Linien der Nebenserie 5875 waren sofort als Serie kenntlich dadurch, dass die Schwingungszahlen ihrer Glieder konstante Differenz von den Schwingungszahlen der Wasserstofflinien zeigten. Ihre Paare haben gleiche Schwingungsdifferenz wie die der Serie 7065. Die beiden letzten Serien haben keine Doppellinien. Die ersten drei Serien haben durchweg stärkere Linien als die letzten. Da-

[1]) Vergl. Runge und Kayser, Wied. Ann. **41**, p. 302; **43**, p. 385. Zusammengefasst in Nernst, Theor. Chem. p. 168.

Digitized by Google

Helium			X		
Hauptserie	Nebenserie I	Nebenserie II	Hauptserie	Nebenserie I	Nebenserie II
1,120 μ [1]	5876,206	7065,77	2,040 μ [1]	6678,4	7281,8
3889,97	5875,883	7065,51	5015,73	4922,08	5047,82
3888,76	4471,85	4713,39	3965,08	4388,11	4437,73
3187,98	4471,66	4713,17	3964,84	4143,91	4169,12
3187,83	4026,52	4121,15	3613,89		4024,14
2945,57	4026,35	4120,98	3613,78		3936,1
2945,42	3819,89	3867,77	3447,73		3878,3
2829,32	3819,75	3867,61	3354,7		3838,2
2829,16	3705,29	3733,15	3296,9		3808,3?
2764,01	3705,15	3733,01	3258,3		
2763,91	3634,52	3652,29	3231,3		
2723,3	3634,39	3652,15	3213,4		
2696,5	3587,54	3599,59			
2677,1	3587,42	3599,45			
	3554,5	3563,26			
	3530,6	3563,11			
	3512,6	3536,9			
	3498,7	3517,5			
	3487,8	3502,5			
	3479,2	3490,8			
		3481,5?			

nach zeigt es sich nun, dass jedes der beiden Systeme den Spektren der Alkalien sehr ähnlich ist. Wie bei diesen lassen sich zwei Nebenserien und eine sehr starke Hauptserie unterscheiden. Die Nebenserien laufen auch hier an derselben Stelle aus, und die stärkere von beiden ist enger zusammengezogen. Die Hauptserie dagegen läuft in jedem Systeme an einer weiter nach der brechbaren Seite gelegenen Stelle aus (vergl. Fig. 9), ganz wie bei den Alkalien.

Es erscheint deshalb notwendig, die beiden Systeme von Serien verschiedenen Bestandteilen zuzuschreiben. Das Helium der Astronomen wäre dann das Gas, zu dessen System die Linie D_3 gehört. Eine Mischung noch mehrerer Gase liegt, da alle beobachteten Linien in dieser Anordnung sich einreihen, nicht vor. — Dieser Auffassung schliesst sich Ramsay sowohl, wie Lockyer an, der auf Grund umfassenden Materiales, wie oben gezeigt worden ist, bereits früher zu ähnlicher Erkenntnis gelangt war. Lockyer will sogar dem zweiten Gase bereits einen Namen geben, wozu „Asterium" vorgeschlagen wird.

Aus der Lage der Serien der beiden Gase versuchen nun die Verfasser einen Schluss auf die Grösse des Atomgewichts der beiden

[1] Bolometrisch bestimmt.

Digitized by Google

Komponenten des Heliumgases zu ziehen. Der Dichte des Heliums nach liegen die Atomgewichte zwischen dem des Wasserstoffs und des Lithiums. Soweit man nun bisher die Spektra der Elemente in Serien zerfällen konnte, scheinen in einer Mendelejeffschen Reihe die Serien aufeinanderfolgender Elemente mit wachsendem Atomgewicht nach kleineren Wellenlängen zu rücken. Ordnet man die Serien nun zwischen die des Wasserstoffs, der allerdings nur eine Serie hat, und Lithiums (cf. Figur) so, dass sie, wenn man von Wasserstoff zum Lithium geht,

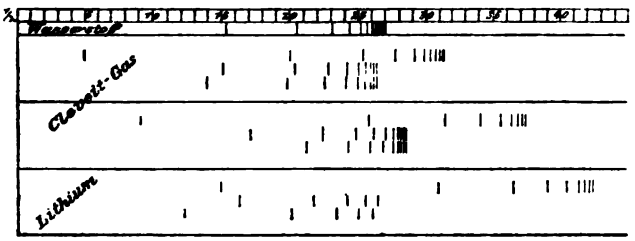


Fig. 9.

nach kleineren Wellenlängen rücken, so liegt nach Runge und Paschen der Schluss nahe, dass „Helium", das dem Lithium benachbart zu stehen kommt, der schwerere Bestandteil sei, und man kann vielleicht aus dem gleichmässigen Vorrücken der Hauptserien den Schluss ziehen, dass auch die Atomgewichte gleichmässig vorrücken. Dann würde das leichtere Element etwa das Atomgewicht 3, das schwerere 5 erhalten, womit das aus der Dichte abgeleitete mittlere Atomgewicht 4 (Einatomigkeit vorausgesetzt) übereinstimmen würde. In der That gelang es Runge und Paschen, die beiden Gasspektra teilweise zu trennen. Beim Füllen der Geisslerrohre enthielt nämlich das Zuleitungsrohr einen Asbestpfropfen, durch den das leichtere Gas rascher diffundieren konnte als das schwerere. Es zeigte sich nun, dass beim Oeffnen des Hahnes die Röhre anfängt, ein grünliches Licht auszustrahlen, wobei die Linie 5016 des leichten Gases der gelben an Helligkeit gleichkam. Sobald aber mehr Gas einströmte, nahm die Röhre eine gelbe Farbe an, und die Linie 5016 wurde von 5876 überstrahlt. Ramsay[1]) dagegen hat durch blosse Druckveränderung dieselbe Erscheinung erhalten und erklärt sie dadurch, dass das Maximum der Leitfähigkeit der Gaskomponenten bei verschiedenen bestimmten Drucken liegt, eine Ansicht, der jetzt auch Runge beipflichtet.

[1]) Nach Mitteilung des Verf.

Digitized by Google

Lockyer [1]) hat nunmehr in jüngster Zeit einen Diffusionsversuch unter durchweg gleichen Druckbedingungen ausgeführt und ist dabei zu einem Resultate gelangt, welches dem von Runge und Paschen entgegengesetzt ist. Eine U-Röhre, deren Biegung mit einem porösen Stopfen angefüllt war, wurde mit Quecksilber gefüllt und mit den Oeffnungen nach unten in eine Quecksilberwanne gehängt. Nun wurde der eine Schenkel (A) mit Wasserstoff gefüllt und bald darauf in den anderen (B) eine Heliumwasserstoffmischung eingelassen. Der Schenkel A trug zwei Elektroden, so dass man das Spektrum dieses Gases beobachten konnte. Das Helium diffundierte in dem Raum A, und zwar wurde D_3 bald sichtbar, während anfangs keine Spur von 5016 zu sehen war. Danach wäre also der Bestandteil, dem die Linie D_3 zugehört, der leichtere, was Lockyer auch auf Grund astrophysischer Beobachtungen wahrscheinlicher erscheint.

Fig. 10. Spektrum des Heliums bei schwacher Dispersion.

Eine weitere Bestätigung, dass die beiden Systeme verschiedenen Gasen angehören, sehen Runge und Paschen darin, dass diejenigen Linien des Spektrums, welche in der Sonnenchromosphäre beständig auftreten, alle dem einen Systeme, dem „Helium", angehören, während die Linien des anderen Systems, die ebenfalls in der Chromosphäre beobachtet sind, viel weniger häufig erscheinen. Andererseits waren die Linien des selteneren Gases: 6678, 5016 und 4922, im Spektrum des Sternes Nova Aurigae viel intensiver als die „Helium"-linien [2]).

Lockyer [3]) hat eine teilweise Trennung der beiden Spektra auch durch Variieren der Stromstärke erreicht. Auch beim Erwärmen des Bröggerits erschienen erst die Linien 5876 und 4471, und erst bei stärkerem Erhitzen traten 6678, 5016, 4922 und 5048 zum Vorschein.

[1]) Nature **53**, p. 526.
[2]) Nature **52**, p. 544.
[3]) Chem. News **72**, p. 4.

Digitized by Google

Dem einfachen und klaren Resultate von Runge und Paschen schienen nun die Messungen von Crookes zu widersprechen, der in den fünf untersuchten Gasen ausser 30 Linien, welche mit den umstehend verzeichneten koincidieren, noch 49 andere gemessen hat. Von diesen sind nun aber nach Runge und Paschen[1]) 33 Linien (unter diesen fast alle die stärkeren) fast sicher und 6 möglicherweise Argonlinien; der Rest wird, bis auf 5 Linien, gleichfalls auf bekannten Ursprung zurückgeführt. Ob diese 5 Linien einem dritten Gase angehören, bleibt zunächst aber noch zweifelhaft. Es befinden sich jedoch auch in der Tabelle Lockyers (p. 78) noch einige Linien, welche anscheinend weder dem Argon, noch dem Helium angehören.

Fig. 10 zeigt das reine Spektrum der Heliumgase nach Runge. Die mit Sternchen versehenen Linien gehören dem „Helium" an.

Das Verhalten des Heliums[2]) im elektrischen Strome ist, wie fast alle Eigenschaften des Gases, auffallend abweichend von dem der anderen Gase. Die Elektrodenentfernung, die der Funke zu überspringen im stande war, bei der beim Argon beschriebenen Anordnung, war noch etwa um das Fünffache grösser als bei diesem Gase und betrug 250 bis 300 mm unter Atmosphärendruck. Dieses scheint nach dem oben Gesagten die Einatomigkeit zu bestätigen. Ramsay und Collie haben fernerhin gefunden, dass bei allen Gasen bei einem ganz bestimmten charakteristischen Drucke die Funkenentladung in die Entladung durch ein kontinuierliches leuchtendes Band übergeht. Bei gleicher Elektrodendistanz und unter sonst gleichen Bedingungen war der charakteristische Druck:

für	Luft	73 bis 74 mm
	Wasserstoff . .	42 bis 43 „
	Sauerstoff . .	81 „
	Kohlensäure .	92 bis 94 „
	Cyan	23 „
	Stickstoff . .	33 „
	Kohlenoxyd .	49 „
bei	Helium aber .	1270 „

also etwa $1^3/_4$ Atmosphäre. Helium zeigt also die Erscheinung der Vakuumröhren auch bei gewöhnlichem Drucke. Auch darin zeigt sich die Sonderstellung des Heliums.

---

[1]) Nature **53**, p. 245.

[2]) Es ist im folgenden unter diesem Namen immer die Gasmischung verstanden.

Digitized by Google

Da das fast einzige Mittel zur Erkennung des Heliums sowohl wie des Argons und seiner Verunreinigungen die Spektralanalyse ist, so waren exakte Bestimmungen über die Grenze der Erkennbarkeit eines Bestandteils in einem Gasgemenge von grösster Wichtigkeit. Nach Ramsay und J. N. Collie[1]) beträgt die sichtbare Gasmenge in einer Mischung:

Helium in Wasserstoff . . .	10 %
Wasserstoff in Helium . . .	0,001 %
Stickstoff in Helium . . .	0,01 %
Helium in Stickstoff . . .	10 %
Argon in Helium	0,06 %
Helium in Argon . .	über 25 % bei 0,58 mm Druck
Stickstoff in Argon . .	über 0,08 % bei 0,18 mm Druck
Argon in Stickstoff	37 %
Argon in Sauerstoff	2,3 %.

Freilich setzen die Zahlen die völlige Reinheit der geprüften Gase voraus, wofür bei Argon und Helium keine Garantie vorhanden ist. Es müssen also grosse Mengen Argon und Helium in Wasserstoff und Stickstoff vorhanden sein, um spektroskopisch erkannt zu werden. Dagegen sind bereits äusserst geringe Mengen von Verunreinigungen an Wasserstoff und Stickstoff im Argon und Helium sichtbar. Man kann schon Spuren von Argon im Helium erkennen, während grosse Mengen von Helium vorhanden sein müssen, um im Spektrum des Argons erkannt zu werden.

Ueber das chemische Verhalten des Heliums sind die bisherigen Erfahrungen noch viel spärlicher als beim Argon; es scheint dem des Argons ausserordentlich ähnlich zu sein. Wie dieses wird es weder von Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali unter Einwirkung der Entladung, noch durch glühendes Kupferoxyd oder Magnesium angegriffen. Beim Erwärmen von Cleveïtpulver im Helium auf eine Temperatur etwas unterhalb der, bei welcher das Gas entwickelt worden war, wurde kein Gas absorbiert. Uranmetall, in einem Gemisch von Helium und Sauerstoff erhitzt, wurde nur langsam oxydiert, ohne dass Helium absorbiert wurde. Es sind also die Bedingungen noch aufzufinden, unter denen das Naturprodukt entsteht. In welcher Weise das Gas im Cleveït gebunden ist, und ob es überhaupt chemisch gebunden ist, ist eine Frage, zu deren Lösung noch keinerlei Anhalt gegeben ist. Es wäre wohl möglich gewesen, aus dem Verhältnis

[1]) Mitteilung der Verf.

Digitized by Google

des bei der Zersetzung der Mineralien entwickelten Wasserstoffs zum Helium einen Schluss auf die Valenz des Heliums zu ziehen [1]). Würden z. B. Wasserstoff und Chlor aus einem Salze durch Schwefelsäure getrennt, statt in Verbindung entwickelt werden, so würde man aus der Gleichheit der Volumina die Einwertigkeit des Chlors herleiten dürfen. Aber manche der Mineralien entwickeln zwar Helium, aber überhaupt keinen Wasserstoff, der allerdings zur Reduktion der Uranoxyde verbraucht worden sein konnte.

Die Absorptionserscheinung, die im Geisslerrohre mit Magnesium-, Platin- oder Aluminiumelektroden beim Argon wahrgenommen worden ist, zeigt sich in gleicher Weise auch beim Helium [2]). Versuche, wie sie Berthelot beim Argon angestellt hat, stehen hier leider noch aus.

Aus dem Vorangegangenen ergibt sich eine sehr auffallende Analogie zwischen Helium und Argon. Sie zeigt sich, um dies zu wiederholen, in der chemischen Indifferenz, dem Verhältnisse der spezifischen Wärmen, der abnormen Tiefe des Kondensationspunktes, dem eigentümlichen Verhalten im elektrischen Strome und in gewisser Hinsicht auch im Vorkommen. Diese Uebereinstimmung der Eigenschaften macht es in hohem Masse wahrscheinlich, dass die beiden Körper in dieselbe Klasse gehören, und weist darauf hin, sie unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten. Man wird so von dem einen Körper auf den andern schliessen dürfen und müssen. Wenn dennoch die Theorie des Argons gesondert dargelegt worden ist, so ist der Hauptgrund der, dass wir beim Helium auf Schwierigkeiten stossen, welche zeigen, dass das periodische System für die Klassifizierung aller dieser neuen Körper in seiner heutigen Form überhaupt noch nicht ausreichend ist.

Helium ist mit sehr grosser Sicherheit als eine Mischung nachgewiesen. Es ist das sogar beinahe das einzige exakte Resultat aller Untersuchungen an dem Gase; und zwar ist vorderhand keine Ursache, mehr als zwei Komponenten anzunehmen.

Helium ist ferner mit gleicher Bestimmtheit als Element aufzufassen. Das niedrige Molekulargewicht 4 macht die Annahme einer Verbindung ausserordentlich unwahrscheinlich. Auch hier ist wie beim Argon das Spektrum charakteristisch für ein Element. Ausserdem sind die Spektrallinien des Körpers bei den denkbar grössten Temperaturen,

---

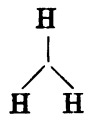
[1]) Nature **52**, p. 331.

[2]) Troost, Ouvard und Brauner (siehe Argon).

Digitized by Google

denen der Sonne und der heissesten Sterne, existent. Wenn Helium elementarer Natur ist, so schliessen wir aber, kann auch Argon keine Verbindung sein.

So wird auch die Annahme, dass Argon N_3 sei, aufs neue hinfällig dadurch, dass jedenfalls beide Gase des Heliums bei ihrem geringen Molekulargewicht nicht auf analoge Weise aufgefasst werden können, selbst wenn man eines derselben, wie es B. Brauner[1]) vorschlug, als H_3 ansehen und ihm die Strukturformel geben wollte:



die (wie schon für „N_3“ gezeigt worden ist) der Strukturtheorie widerspricht, da bei solcher Anwendung zentraler Bindungen natürlich jede Verbindung schematisiert werden kann. Uebrigens ist es kaum vorstellbar, dass das Allotrope des Wasserstoffs, eines der reaktivsten Elemente, in seinen Eigenschaften identisch sein könnte mit dem des so indifferenten Stickstoffs.

Ueber die Grösse des Atomgewichts der beiden Komponenten des Heliumgases ist vorderhand noch nichts festzustellen. Nach Runge und Paschen wären die Atomgewichte etwa 3 und 5, Einatomigkeit vorausgesetzt. Nach Lockyers Versuch (s. o.) ist diese von vornherein sehr unsicher begründete Annahme aber hinfällig. Man ist ausserdem auch hier zu der Annahme, dass das Gasmolekül nur ein Atom ist, so wenig gezwungen, wie beim Argon. Nimmt man das Gas, wie es beim Argon wahrscheinlich erschien, als zweiatomig, so wäre das Durchschnittsatomgewicht = 2. Die periodische Reihe in ihrer heutigen Gestalt hat für Körper mit so niedrigem Atomgewicht zwar einen weiten Raum frei zwischen Wasserstoff = 1 und Lithium = 7, aber es ist heute nicht möglich, die Körper dort ungezwungen einzuordnen. Die achte Gruppe verlangt in der ersten Reihe zu hohe Atomgewichte (nicht weit unter 7), als dass man beide Gase dort einreihen könnte; nimmt man eines gleich = 6, so müsste das andere um so niedriger sein. Aber in den anderen Gruppen, ausser höchstens der fünften oberhalb des Stickstoffs[2]), ist für Elemente von der Natur der Heliumgase kein Platz. Ausserdem ist es, wie betont worden ist, fast unumgänglich notwendig, die drei bislang bekannten neuen Gase in eine Klasse einzuordnen.

[1]) Chem. News **71**, p. 217.

[2]) Es ist diese Möglichkeit schon für das Argon erörtert worden.

Digitized by Google

So ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass das periodische System in seiner heutigen Form nicht fähig ist, diese neuen Elemente aufzunehmen. Dass das System seinen vollendeten Ausdruck noch nicht gefunden hat, ist wohl ausnahmslos empfunden worden: die Trennung in grosse und kleine Perioden und die Stellung der achten Gruppe ist eben unbefriedigend. Es sind nun mehrere immerhin interessante, wenn auch unzureichende Versuche gemacht worden, dem periodischen Systeme eine Form zu geben, in die sich auch die neuen Thatsachen besser einordnen liessen. Die Mehrzahl dieser Versuche sind bemerkenswerterweise sogar älter als die Entdeckung des Argons und es sind argonähnliche Elemente bereits darin vorausgesehen.

Flavian Flawitzky[1]) im Jahre 1887 und Julius Thomsen[2]) leiten unabhängig voneinander die Existenz von Elementen mit den Eigenschaften des Argons auf Grund sehr bemerkenswerter, bei beiden fast identischer Betrachtungen ab. Es variiert nämlich in dem System der elektrochemische Charakter der Elemente in der Weise, dass jede Reihe mit einem stark positiven Elemente beginnt und mit einem stark negativen endigt, während die Mittelglieder schwächeren elektrischen Charakter besitzen. Dem stark elektronegativen Element der einen Reihe folgt aber unmittelbar das stark positive Anfangsglied der nächsten Reihe. Das ist sehr merkwürdig. Denn während sich innerhalb der Reihe der elektrische Charakter nur allmählich ändert, entsteht eine plötzliche Aenderung von stark negativ zu stark positiv, wenn das Atomgewicht um die wenigen Einheiten Differenz der End- und Anfangsglieder ansteigt. Wenn der chemische Charakter der Elemente überhaupt eine periodische Funktion der Atomgewichte ist, so muss eine solche Funktion auch den allgemeinen mathematischen Gesetzen derselben folgen. Nun findet bei periodischen Funktionen der Uebergang von negativen zu positiven Werten und umgekehrt nur statt durch 0 oder ∞, im ersteren Falle ist der Uebergang allmählich, im letzteren Falle plötzlich. Der erste Fall entspricht der allmählichen Aenderung innerhalb der Reihe, der letzte Fall derjenigen beim Uebergang von einer Reihe zur nächsten. Es ist also anzunehmen, dass der Uebergang durch ein Element stattfindet, dessen elektrischer Charakter $\pm \infty$ ist, d. h. indifferent ist. Die Valenz eines solchen Elementes wäre $= 0$. Eine solche Funktion, welche den elektrochemischen Charakter (e) darstellt, wäre:

[1]) Z. f. anorg. Chem. 11, p. 264.

[2]) Z. f. anorg. Chem. 9, p. 283.

Digitized by Google

$$e = a \operatorname{cotang} 2\pi\varphi(p),$$

wo a eine Konstante und φ (p) irgend eine Funktion des Atomgewichtes p bedeutet, die von Periode zu Periode verschieden gewählt werden muss und leicht bestimmt werden kann. Nach den Berechnungen von Thomsen wird $e = \pm \infty$ für die Atomgewichte: 4, 20, 36, 84, 132, 212, 292. Argon ist nach Thomsen das Element mit dem Atomgewicht 20. 4 schien dem Helium zuzukommen [1]).

Lecoq de Boisbaudran [2]) veröffentlicht eine Anordnung der Elemente, auf Grund deren er seinerzeit die Atomgewichte des Galliums und Germaniums bis auf die Dezimalen vorhersagen konnte. In dem System sind die mittleren Elemente der grossen Perioden nicht berücksichtigt. Die Anordnung ist die folgende:

				(?η)″	Bi′	Pb″	Tl′
Ba″	Cs′	(?ζ)″	J′	Te″	Sb′	Sn″	In′
Sr″	Rb′	(?ε)″	Br′	Sc″	As′	Se″	Ga′
Ca″	**K′**	(?δ)″	**Cl′**	**S″**	**P′**	**Si″**	**Al′**
Mg″	Na′	(?γ)″	Fl′	O″	N′	C″	Bo′
Be″	Li′	(?β)″	(?α)′				
H	H	H	H	H	H	H	H

Es wechseln Elemente mit paarer und unpaarer Valenzzahl ab. Charakteristisch ist die Nebeneinanderstellung der Elemente Ca, K (δ), Cl, S, P, Si und Al, die sonst in zwei Reihen stehen. Diese Elemente sind gewissermassen typische Repräsentanten der Eigenschaften der Gruppe, in deren Mitte sie stehen. So angeordnet teilen sie die Tabelle in eine obere Hälfte, in der das Wachstum in den Gruppen von Element zu Element etwa 48, und eine untere Hälfte, in welcher es ca. 16 beträgt. Die Abweichungen von diesen Mittelwerten der Differenzen zeigen nun bestimmte Regelmässigkeiten, die gestatten, das unbekannte Atomgewicht eines Elementes einer Gruppe aus den bekannten Atomgewichten der Glieder einer anderen Gruppe mit grosser Genauigkeit zu berechnen. Die dritte Gruppe (deren Elemente 8- oder 0-atomig sind) ist die des Argons und Heliums, deren Existenz also vorgesehen ist und deren Atomgewichte zu 20,0945 und 3,9 [3]) berechnet werden. Die anderen Elemente dieser Gruppe erhalten die Atomgewichte 36,4, 84,01 und 132,71. Die Atomgewichte aller Elemente werden —

[1]) S. a. Goldhammer, Z. f. anorgan. Chem. **12**, p. 39.

[2]) Compt. rend. **120**, p. 361, 1097.

[3]) In Uebereinstimmung mit der ersten Bestimmung Ramsays, aber in Widerspruch mit den neueren Resultaten.

Digitized by Google

eine Erweiterung der Proutschen Hypothese — als Multipla von $^1/_{128}$ des Wasserstoffs aufgefasst und die Elemente selbst als Kondensationsprodukte einer Urmaterie.

F. Rang [1]) und in ähnlicher Weise M. Deely [2]) schreiben die grossen Perioden in fortlaufenden Reihen, so dass also die Glieder der achten Gruppe in die Mitte der Reihen zu stehen kommen, während den Anfang Kalium, Rubidium, Cäsium und den Schluss Brom, Jod und ein unkekanntes Element bilden. Die Glieder der kleinen Perioden werden über diejenigen Glieder dieser Reihen gestellt, mit denen sie die grösste Analogie zeigen, so dass bei Rang:

$$\left\{\begin{matrix} \text{Li} & \text{Be} & \text{B} & \text{C} \\ \text{Na} & \text{Mg} & \text{Al} & \text{Si} \end{matrix}\right\} \text{über Ka, Ca, Sc, Ti und}$$

$$\left\{\begin{matrix} \text{N} & \text{O} & \text{F} \\ \text{P} & \text{S} & \text{Cl} \end{matrix}\right\} \text{über As, Se, Br}$$

fallen. Auf diese Weise wird in den ersten Reihen Raum für neue Elemente geschaffen. Argon kommt bei Rang oberhalb des Germaniums mit dem Atomgewicht 13 vor den Stickstoff zu stehen (s. bei Argon), Helium in dieselbe Gruppe in eine niedrigere Reihe. Deely [3]) macht darauf aufmerksam, dass die Differenzen der Atomgewichte aufeinanderfolgender Elemente mit paarer Valenz immer nahe gleich sind den Differenzen der dazwischen stehenden Elemente mit unpaarer Valenz, vorausgesetzt, dass man noch Elemente mit den Atomgewichten 5,00, 20,00, 36,00 und 83,00 unter die paaren Elemente aufnimmt, die dann hinter die Gruppe der Halogene zu stehen kämen. Die Elemente mit höherem Atomgewichte als das Jod sind dabei nicht berücksichtigt [4]).

C. J. Reed [5]) hatte bereits im Jahre 1885 eine Tabelle veröffentlicht, in welcher ähnliche Gesetzmässigkeiten angenähert einen mathematischen Ausdruck fanden. Er gruppiert die Elemente in einer Schraubenlinie, die auf einem Cylinder aufgewunden ist. Die Abscissen (parallel der Cylinderaxe) sind dem Atomgewicht, die Ordinaten der Valenz proportionale Zahlen. Es sind dann die Valenzwerte im allgemeinen Funktionen von a (x — 4) (die geraden Valenzen) und a (x — 5)

[1]) Chem. News 72, p. 200.
[2]) Chem. News 72, p. 297.
[3]) Chem. News 71, p. 244.
[4]) Für einen kleinen Teil des per. Systems hat Gladstone dieselbe Regelmässigkeit gezeigt (vergl. Argon S. 159).
[5]) Chem. News 71, p. 214.

Digitized by Google

(die ungeraden Valenzen), wenn x das Atomgewicht bedeutet. Es resultieren so 15 Elemente von der Valenz 0 oder 8, deren Atomgewichte 4, 20, 36, 52 bis 228 sich ergeben und deren Eigenschaften bereits vor 10 Jahren vorausgesagt worden sind. Für die Elemente mit den Atomgewichten 4 und 20 ergiebt sich besonders die Unfähigkeit, sich mit anderen Elementen zu verbinden (ausser zu einigen sehr explosiven Verbindungen), und eine grosse Flüchtigkeit.

Diese Spekulationen sind offenbar nur erst Versuche, die dem wahren „periodischen Gesetze“ in einigen Punkten vielleicht näher kommen, indem sie neue Thatsachen berücksichtigen und Gesetzmässigkeiten zum Vorschein bringen, welche in dem alten Mendelejeffschen Systeme nicht berücksichtigt sind; aber sie können nicht annähernd als vollendeter Ausdruck des Gesetzes erscheinen.

Freilich sind solche Versuche vielleicht gerade jetzt nicht an der Zeit, wo ein neues und mannigfaltiges, experimentelles Material soeben im Werden begriffen ist, und von den vielleicht noch zahlreichen Elementen, deren Existenz uns eine Reihe noch unbekannter siderischer Spektrallinien anzeigt, die nächste Zeit exakte Kenntnis und damit die Möglichkeit exakterer Hypothesen bringen kann. Wenn die Vorstellungen, die man sich von dem Elemente der Sonnencorona gemacht hat, sich bewahrheiten, so werden die vorhandenen periodischen Systeme in Zukunft wohl nicht mehr als ein sehr dürftiger Ausdruck des Gesetzes erscheinen können.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Erster Band.

Mit 191 Abbildungen.

gr. 8.

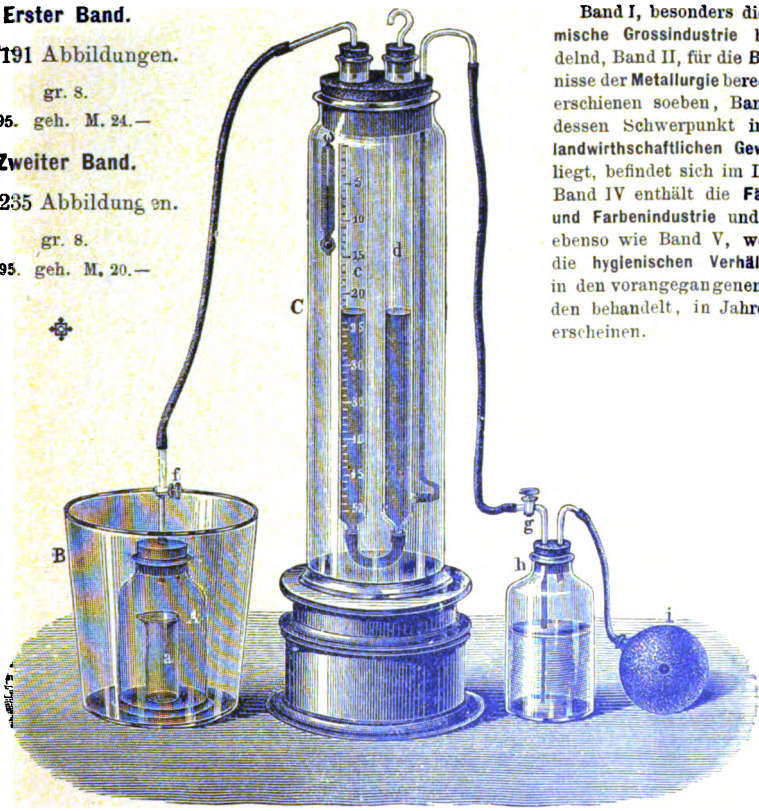
1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.

Mit 235 Abbildungen.

gr. 8.

1895. geh. M. 20.—

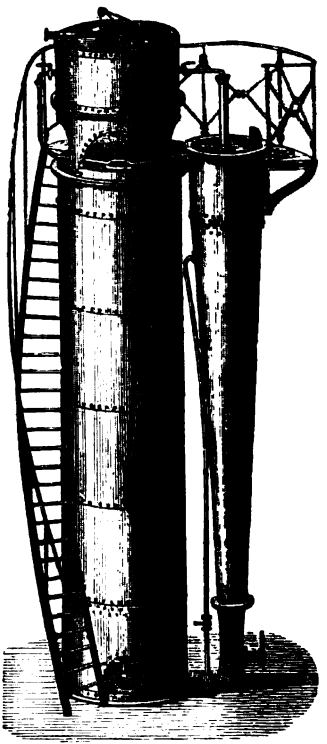


Band I, besonders die **chemische Grossindustrie** behandelnd, Band II, für die **Bedürfnisse der Metallurgie** berechnet, erschienen soeben, Band III, dessen Schwerpunkt **in den landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, befindet sich im **Druck**, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie** und **wird** ebenso wie Band V, **welcher** die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen **Bänden** behandelt, in Jahresfrist erscheinen.

Die „**Chemiker-Zeitung**“ **1895 Nr. 40** äussert sich über Band I wie folgt: Das vorliegende **Handbuch nimmt eine Mittelstellung** ein zwischen den kleineren Lehrbüchern und den grösseren **vielbändigen Werken der chemischen** Technologie und soll demgemäss sowohl vorgeschrittenen **Studirenden, als auch dem Praktiker** zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. Der Herausgeber ist in diesem Werke im Allgemeinen von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie“ eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel eine möglichst selbstständige, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Digitized by Google

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fachmännern, die zum grossen Theile in der Praxis stehen, war es möglich, ein wirklich praktisches Werk zu schaffen. Wenn auch nicht alle Capitel unter einander gleichwerthig sind, denn der eine der Mitarbeiter hat sich einer grösseren Ausführlichkeit befleissigt, als der andere, so ist doch in dem Handbuche, dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk von unverkennbar praktischem Werthe dargeboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Die einzelnen Gegenstände sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige geschichtliche Notizen gegeben werden, hierauf folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über ihr Vorkommen und die Methoden zu deren Untersuchung. Die technischen Operationen, die Apparate, besondere Vorsichtsmassregeln finden eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bildlich dargestellt, die Eigenschaften der Producte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind im Allgemeinen ausführlich beschrieben, auch sind die wirthschaftlichen, sowie die statistischen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige nach Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue werthvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesammtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.



Die **„Chemiker-Zeitung" 1895, Nr. 61**, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie" haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capitel findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesammtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesammtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirthschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermaassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbändige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik, welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capitel sind geschichtliche Notizen über die Entwickelung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirthschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen. **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1896.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Konigl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neub. (Steierm.), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

*I. Band. * 5. Heft.*

DIE TERPENE

VON

Dr. MAX SCHOLTZ.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh M. 1.—

„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

Chemische Präparatenkunde

von

DR. A. BENDER und **DR. HUGO ERDMANN,**

Chemiker in Berlin. Prof. in Halle a. S.

Zwei Bände.

Band I: **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate**

von **Dr. A. Bender.**

Mit 102 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Band II: **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate**

von **Prof. Dr. Hugo Erdmann.**

Mit 41 Abbildungen. gr. 8. 1894. geh. M. 14.—

Der organische Theil dieser Präparatenkunde hat den Vorzug, dass die gegebenen Vorschriften zu den einzelnen Präparaten vom Verfasser selbst durchgearbeitet sind. Die in der Literatur zuweilen nur unbestimmt und ungenau skizzirten Punkte, auf welche es gerade mit Rücksicht auf die Ausbeute oder überhaupt auf einen richtigen Verlauf der Reaction ankommt, sind hier präcis und bestimmt gefasst, und der Autor ist mit Erfolg bemüht gewesen, das Buch für die praktische Darstellung der Präparate in jeder Hinsicht brauchbar zu machen. Besondere Sorgfalt ist auch auf die Reactionen und Merkmale verwendet worden, durch welche die Reinheit des fertigen Präparates erkannt und nachgewiesen werden kann. Bei der Eintheilung des Stoffes wurde die Anordnung getroffen, dass die stickstoffhaltigen und die schwefelhaltigen Körper als charakteristisch abgesondert, die halogenhaltigen dagegen mit den Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten zusammen abgehandelt wurden. In der Nomenclatur hat der Verfasser die Beschlüsse des Genfer Congresses berücksichtigt. In einleitenden Worten entwickelt der Verfasser seine Erfahrungen über die praktische Einrichtung von Laboratorien zur Darstellung organischer Präparate, die insofern einige Beachtung verdienen, als in sehr vielen Universitätslaboratorien auf diese wichtigen Uebungen leider wenig Sorgfalt verwendet wird. Das vorliegende Werk ist jedenfalls für den ihm bestimmten Zweck, für den Gebrauch im Laboratorium, bestens zu empfehlen. *Chemiker-Zeitung 1894, Nr. 94.*

Digitized by Google

Die Terpene.

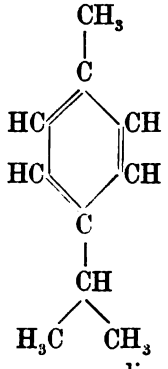
Von

Dr. Max Scholtz.

Die in den ätherischen Oelen der verschiedensten Herkunft enthaltenen Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{16}$ ausgedrückt wird, und welche man unter dem Namen Terpene zusammenfasst, sind erst in dem letzten Jahrzehnt so erfolgreich bearbeitet worden, dass dieses Kapitel der organischen Chemie heute nahezu als ebenso gut durchforscht gelten kann, wie andere, welche sich, wie das der Alkaloïde, schon seit sehr viel längerer Zeit eines regen Interesses erfreuen. Es liegen zwar auch aus früheren Zeiten einzelne Arbeiten über die Bestandteile der ätherischen Oele vor, doch fehlte es an der Möglichkeit einer scharfen Charakterisierung der einzelnen Terpene, so dass jeder Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ mit einem seiner Herkunft entsprechenden Namen belegt wurde. Erst durch die im Jahre 1884 begonnenen Untersuchungen Wallachs wurden die Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen Glieder der Terpenreihe ausgearbeitet, wobei es sich alsbald herausstellte, dass die Anzahl der Terpene eine viel geringere ist, als man nach den früheren Arbeiten hätte erwarten sollen. Der Weg, welchen Wallach einschlug, bestand darin, aus den Terpenen krystallisierte Derivate darzustellen, welche einen viel schärferen Vergleich gestatteten, als die Kohlenwasserstoffe selbst, deren Siedepunkte häufig nahe bei einander liegen. Da die Terpene zu den ungesättigten Verbindungen gehören, so addieren sie Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Nitrosylchlorid, und diese Additionsprodukte haben bei der

Digitized by Google

Identifizierung und Unterscheidung der Terpene wesentliche Dienste geleistet. — Nach vielen ihrer Eigenschaften nehmen die Terpene eine Mittelstellung zwischen den Benzolverbindungen und den Olefinen ein. So teilen sie die Fähigkeit, Halogene zu addieren und sich unter dem Einflusse hoher Temperatur oder starker Säuren zu polymerisieren mit den Olefinen, während die cyklische Bindung der Kohlenstoffatome und der leichte Uebergang in Benzolderivate, namentlich in Cymol, an ihre Beziehungen zu den aromatischen Verbindungen erinnern. Da sich das Cymol, das sich in seiner Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff von den Terpenen unterscheidet, nicht selten neben diesen in ätherischen Oelen findet, so lag es nahe, die Terpene als hydrierte Cymole aufzufassen, und es ist daher die Konstitution des Cymols für die Frage nach dem Bau der Terpene von grösster Bedeutung geworden. Erst im Jahre 1891 ist durch die Untersuchungen Widmanns[1]) festgestellt worden, dass das natürliche Cymol Para-Methyl-Isopropylbenzol



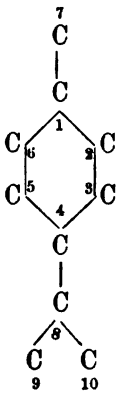
darstellt, und es ist daher in den Terpenen, wenn man diese als Dihydrocymole betrachtet, dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome anzunehmen. Aber nicht alle Terpene besitzen zwei Aethylenbindungen, so dass man ihnen zum Teil eine bicyklische Atomverkettung zuweist. Für die Ermittelung der Anzahl der in der Molekel enthaltenen Aethylenbindungen hat ausser der Untersuchung der Aufnahmefähigkeit für Halogene namentlich die Prüfung des Lichtbrechungsvermögens ausgezeichnete Dienste geleistet.

Betreffs der heute in der Terpenreihe üblichen Bezeichnungsweise[2]) sei kurz folgendes erwähnt: Das den Terpenen zu Grunde liegende Cymol wird graphisch so dargestellt, dass sich die Methylgruppe oben befindet, und die einzelnen Kohlenstoffatome werden in der aus bei-

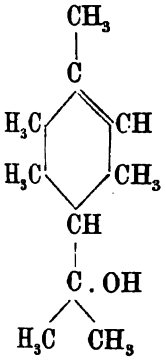
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 439.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 436.

Digitized by Google

stehender Zeichnung ersichtlichen Weise numeriert. Eine doppelte Bindung wird durch das Zeichen Δ ausgedrückt, und zwar bedeutet Δ^1 eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatome erstreckt. Bei einer doppelten Bindung zwischen einem Ringkohlenstoff und einem Kohlenstoffatom einer Seitenkette wird die Nummer des letzteren in Klammern hinzugefügt, so dass $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 7 bedeutet.



Auch substituierende Gruppen werden mit der Nummer desjenigen Kohlenstoffatoms versehen, an welches sie gebunden sind, so dass z. B. das Terpineol als Δ^1 Oxy-8-Tetrahydrocymol zu bezeichnen ist.



Dem Umfange der vorliegenden Abhandlung entsprechend konnte keine erschöpfende Behandlung der Terpene beabsichtigt sein, es soll vielmehr nur die Frage nach der Konstitution der einzelnen Glieder dieser Körperklasse erörtert werden, wobei eine genaue Wiedergabe der Wandlungen der Ansichten angestrebt worden ist. Von den überaus zahlreichen Derivaten der Terpene haben daher nur diejenigen Erwähnung gefunden, deren Untersuchung zur Aufklärung der Konstitution in irgend welcher Hinsicht beigetragen hat.

In nächster Beziehung zu den eigentlichen Terpenen, den Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, stehen die Hemiterpene C_5H_8 und die Polyterpene $(C_5H_8)_x$, welche daher ebenfalls kurz besprochen werden sollen.

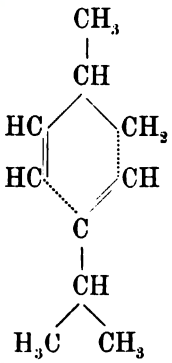
Hemiterpene.

Bei der trockenen Destillation des Kautschuks entsteht ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_5H_8, das Isopren, dessen Verwandtschaft mit den Terpenen sich daraus ergibt, dass es unter dem Einflusse hoher Temperatur auch aus diesen entsteht und andererseits durch Polymerisation leicht wieder in Terpene übergeht, wobei gleichzeitig höhere Polymerisationsprodukte gebildet werden. Um dieser Verkettung zweier Isoprenmolekeln zu einem eigentlichen Terpene Rechnung zu tragen, nahm Wallach[1]) die Verkettung der Kohlenstoffatome im

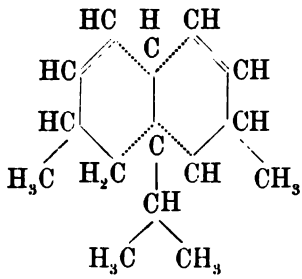
[1]) Ann. Chem. **239**, p. 48.

Digitized by Google

Isopren analog der der Isoamylverbindungen an: $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>\!C-C-C$, und da aus der Additionsfähigkeit des Isoprens für Brom und Halogenwasserstoffsäuren hervorgeht, dass dasselbe zwei Aethylenbindungen besitzt, so ergibt sich als wahrscheinlichste Formel für diesen Kohlenwasserstoff: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-CH=CH_2$. Eine so konstituierte Verbindung kann durch Polymerisation sowohl in ein Terpen, als auch in ein Sesquiterpen übergehen, wie die folgenden Formeln zeigen, in denen die bei der Polymerisation neu entstandenen Kohlenstoffbindungen punktiert gezeichnet sind:



Terpen $C_{10}H_{16}$



Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$

Die eigentlichen Terpene.

Die eigentlichen Terpene, die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, kann man heute in zwei Klassen teilen, nämlich in solche mit ringförmiger Verkettung der Kohlenstoffatome und in solche mit offener Kohlenstoffkette. In der ersten Abteilung sind wiederum die Terpene, welche zwei Aethylenbindungen besitzen, von denjenigen zu unterscheiden, für welche auf Grund ihrer Additionsfähigkeit für Halogene und ihres refraktometrischen Verhaltens nur eine Aethylenbindung anzunehmen ist, und denen man daher eine bicyklische Atomverkettung zuschreibt. Die Gesamtzahl der heute als selbständige Verbindungen charakterisierten Terpene beläuft sich auf dreizehn. Von diesen besitzen drei ringförmige Atomverkettung mit einer Aethylenbindung, nämlich Pinen, Kampfen und Fenchen; acht weisen ringförmige Kohlenstoffverkettung und zwei Aethylenbindungen auf: Limonen, Dipenten, Sylvestren, Carvestren, Terpinen, Terpinolen, Thujen und das synthetisch

Digitized by Google

dargestellte Dihydrocymol. Die Zugehörigkeit des Phellandrens zu dieser Gruppe ist noch zweifelhaft, während das Geranien mit Sicherheit als ein Methanderivat mit drei Aethylenbindungen erkannt worden ist.

Pinen.

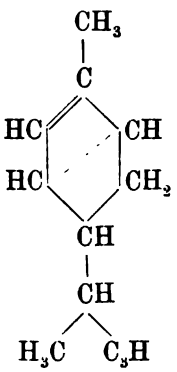
Das Pinen ist das verbreitetste aller Terpene. Es bildet den Hauptbestandteil des Terpentinöls und findet sich ferner in einer sehr grossen Zahl anderer ätherischer Oele. Die Pinene verschiedener Herkunft sind früher, als die Methoden zur Identifizierung der einzelnen Glieder der Terpenreihe noch nicht genügend ausgebildet waren, unter verschiedenen Namen beschrieben worden; so finden sich in der älteren Litteratur Australen, Terebenten, Lauren, Oliben, Massoyen, Menthen, Eukalypten als selbständige Terpene beschrieben, bis dieselben durch die Untersuchungen Wallachs als identisch mit Pinen erkannt wurden. Das Pinen ist optisch aktiv, und zwar kennt man sowohl die rechtsdrehende (aus amerikanischem Terpentinöl), als auch die linksdrehende (aus französischem Terpentinöl) Modifikation.

Die Konstitution des Pinens kann trotz zahlreicher eingehender Untersuchungen noch nicht als mit Sicherheit festgestellt gelten. Es kommen für dieselbe zunächst die Beziehungen des Pinens zum Cymol in Betracht. Das Pinen bildet mit Nitrosylchlorid ein Additionsprodukt $C_{10}H_{16}.NOCl$, welchem durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff entzogen werden kann. Das dabei entstehende Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ lässt sich zu einer Base $C_{10}H_{15}NH_2$, Pinylamin, reduzieren, deren salzsaures Salz sich beim Erhitzen glatt in Cymol und Chlorammonium spaltet [1]). Wie mit Nitrosylchlorid verbindet sich das Pinen auch mit Chlorwasserstoff, und zwar nur mit einer Molekel desselben, zu einer bei 125° schmelzenden Verbindung von starkem Kampfergeruch, die unter dem Namen „künstlicher Kampfer" schon seit langer Zeit bekannt ist. Dieses Hydrochlorid verhält sich wie eine vollkommen gesättigte Verbindung; wird dasselbe mit Natriumacetat und Eisessig erhitzt, so spaltet es Chlorwasserstoff ab, wobei aber nicht Pinen zurückgebildet wird, sondern ein anderes Terpen, das Kampfen, entsteht, welches, wie das Pinen, nur eine Aethylenbindung besitzt. Aber auch in Terpene mit zwei Aethylenbindungen, wie Dipenten, Terpinolen, Terpinen, lässt sich das Pinen sowohl durch Erhitzen, als auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure überführen. Unter

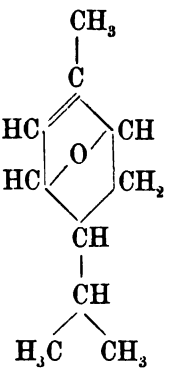
[1]) Ann. Chem. 268, p. 197.

Digitized by Google

dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure addiert das Pinen drei Moleküle Wasser unter Bildung von Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$. Bei der Darstellung des schon erwähnten Pinennitrosochlorids entsteht stets gleichzeitig eine stickstofffreie Flüssigkeit, welche eine dem Kampfer isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O$ enthält, der Wallach den Namen Pinol gab. Das Pinol addiert mit Leichtigkeit zwei Atome Brom, enthält also, wie das Pinen, eine Aethylenbindung, und da es weder mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, noch mit Säurechloriden in Reaktion zu bringen ist, also weder ein Ketonsauerstoffatom noch eine Hydroxylgruppe enthält, so ist anzunehmen, dass das Sauerstoffatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Diesen Verhältnissen glaubte Wallach durch Aufstellung der folgenden Formeln für Pinen und Pinol Rechnung zu tragen [1]):



Pinen



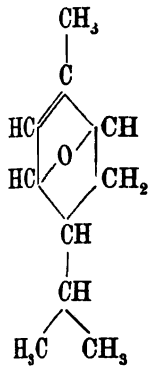
Pinol

Die Entstehung des Pinols würde sich dann dadurch erklären, dass sich das Sauerstoffatom in die Parabindung einschaltet.

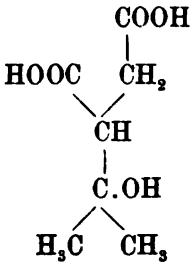
Diese Formel schien auch mit dem Uebergang des Pinols in Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Einklang zu stehen. Diese hatte Fittig [2]) für eine dimethylierte Parakonsäure $(CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CH_2$ / O——CO erklärt, und bei ihrer Bildung aus Pinol würde die Entstehung eines Zwischenproduktes, der um eine Molekel Wasser reicheren Diaterebinsäure, anzunehmen sein:

[1]) Ann. Chem. **253**, p. 249.
[2]) Ann. Chem. **226**, p. 375.

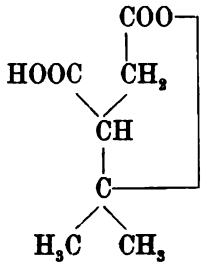
Digitized by Google



Pinol

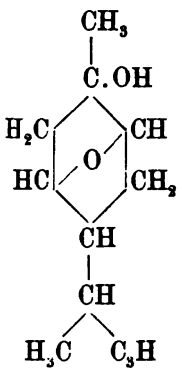


Diaterebinsäure

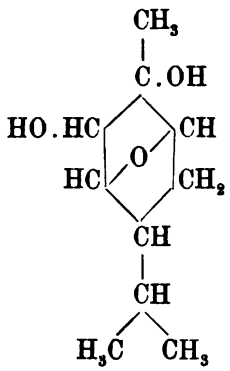


Terebinsäure

In dem Additionsprodukte von Pinol mit Bromwasserstoff lässt sich das Brom gegen die Hydroxylgruppe austauschen unter Bildung von Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O.H.OH$, während durch Austausch der beiden Bromatome im Pinoldibromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$ gegen Hydroxylgruppen ein Körper $C_{10}H_{16}O.(OH)_2$, Pinolglykol, entsteht[1]). Für diese beiden Verbindungen würden sich alsdann die Formeln



Pinolhydrat



Pinolglykol

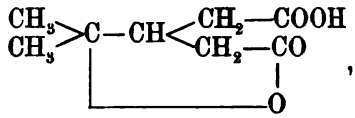
ergeben.

Dieselben erwiesen sich indessen nicht lange als genügend, die Eigenschaften des Pinens und seiner Derivate zu erklären. Wallach hatte gefunden, dass, während Pinol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terebinsäure übergeht, Pinolhydrat und Pinolglykol hierbei Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ liefern. Die Konstitution der Terpenylsäure war damals noch nicht bekannt und auf Grund dieser Bildungs-

[1]) Ann. Chem. **259**, p. 310.

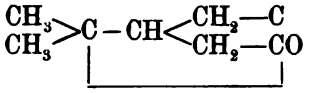
Digitized by Google

weise gab ihr Wallach die Formel:



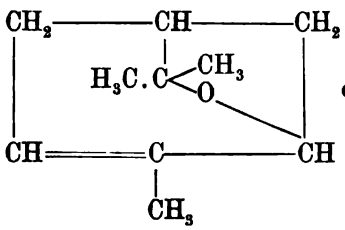
welche durch spätere Untersuchungen [1]) ihre Bestätigung gefunden hat.

Dieses verschiedene Verhalten des Pinols und des Pinolglykols bei der Oxydation stimmte nicht mit der Ansicht G. Wagners [2]) überein, wonach das Pinolglykol nur die erste Oxydationsstufe des Pinols darstellen sollte, und als es ihm gelang, den Nachweis zu führen, dass auch das Pinol unter geeigneten Bedingungen der Hauptmasse nach in Terpenylsäure übergeht und nur wenig Terebinsäure bildet, war es erforderlich, den der Terpenylsäure angehörigen Atom-

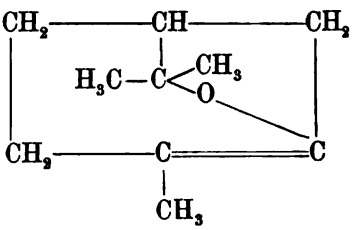


komplex auch im Pinol schon fertig gebildet vorauszusetzen. Es bleibt dann nur noch die Frage zu erörtern, in welcher Weise der Rest $C.CH_3$ mit dieser Gruppe verknüpft ist. Hierfür ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in den folgenden Formeln für Pinol ihren Ausdruck finden:

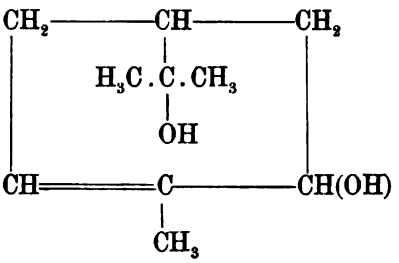
I



oder II



von denen nur die erste in Betracht kommen kann. Dies ergibt sich aus dem Verhalten des Pinolhydrats, welches Wagner nicht als ein gesättigtes Oxyd (s. die Formel auf S. 195), sondern als ein ungesättigtes Glykol auffasst:

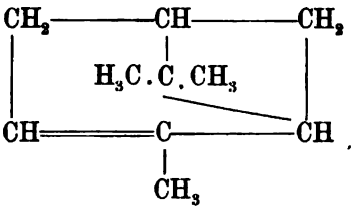


[1]) Journ. of chem. Soc. 1893; p. 1338; Ann. Chem. 288, p. 176.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, p. 2187; 27, p. 1644.

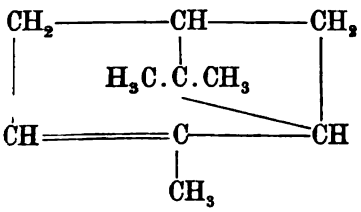
Digitized by Google

Kaliumpermanganat oxydiert diese Verbindung zu einem vieratomigen Alkohole $C_{10}H_{20}O_4$, indem die doppelte Bindung unter Addition zweier Hydroxylgruppen gelöst wird, was sich nur mit der ersten, oben für Pinol gegebenen Formel erklärt, da aus einem Pinol der zweiten Formel ein vieratomiger Alkohol entstehen würde, welcher zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome trägt. Für das Pinen ergibt sich dann die Formel:

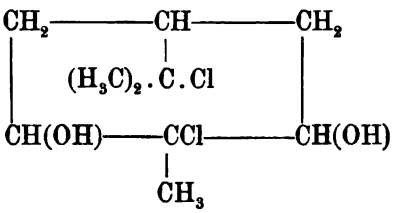


Neuerdings hat Wagner[1]) versucht, für diese Formel auch in dem Verhalten des Pinens gegen unterchlorige Säure eine Stütze zu finden. Durch Einwirkung derselben auf Pinen und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalihydrat entsteht nämlich eine Verbindung $C_{10}H_{17}O_2Cl$, also von der Zusammensetzung eines Monochlorhydrins des Pinolglykols; und dass sie ein solches wirklich darstellt, ergibt sich daraus, dass auch Pinolglykol selbst unter den Reaktionsprodukten aufzufinden ist.

Die Bildung dieser Verbindungen ist in der Weise zu deuten, dass das Pinen unter Lösung der doppelten Bindung und des Tetramethylenringes zunächst zwei Moleküle Unterchloriger Säure aufnimmt:



Pinen



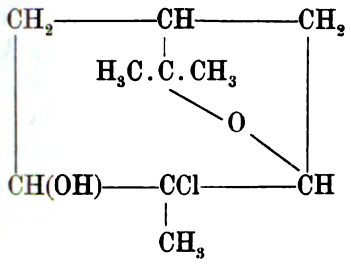
Dichlorhydrin

Das Dichlorhydrin spaltet sodann unter dem Einflusse des Kalihydrats eine Molekel Chlorwasserstoff ab und tauscht das andere Chloratom gegen die Hydroxylgruppe aus, wodurch das Monochlorhydrin und das Glykol selbst entstehen:

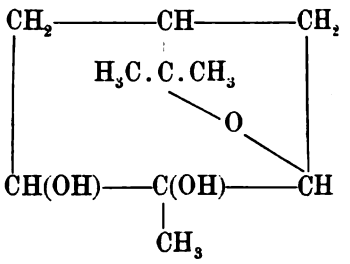
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, p. 286.

Digitized by Google

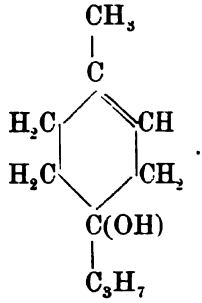


Monochlorhydrin

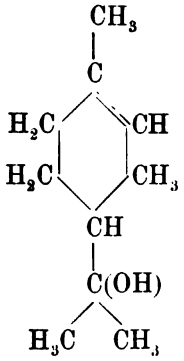


Pinolglykol

Wagner wurde durch seine Pinolformel veranlasst, auf die Notwendigkeit hinzuweisen, auch dem festen Terpineol eine andere Formel, als die bis dahin als richtig angenommene, zuzuweisen. Das Terpineol betrachtete man damals als Δ^1-Oxy-4-Tetrahydrocymol

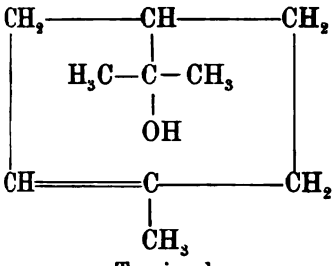


Das Bromadditionsprodukt des Terpineols bildet bei der Einwirkung weingeistiger Kalilauge Pinol, was mit obiger Terpineolformel nicht in Einklang zu bringen ist, während sich diese Umsetzung sehr einfach erklärt, wenn man im Terpineol die Stellung der Hydroxylgruppe in der Seitenkette annimmt:

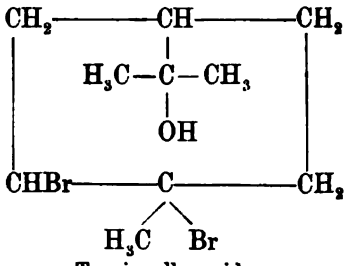


Der Uebergang des Terpineols in Pinol über das Bromid erklärt sich dann durch folgende Formeln:

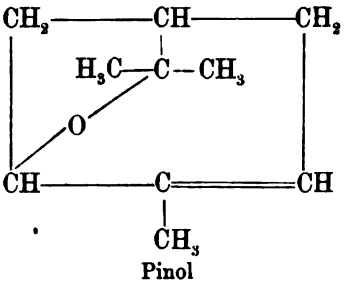
Digitized by Google



Terpineol

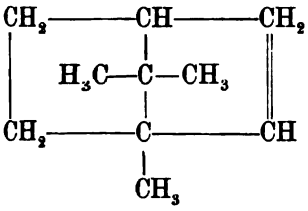


Terpineolbromid

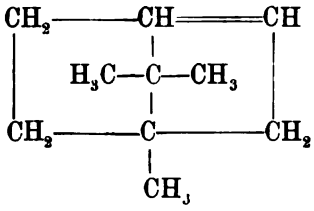


Pinol

Eine andere Konstitution schrieb Bredt[1]) dem Pinen wegen seiner Beziehungen zum Kampfen, einem aus Kampfer gewonnenen Terpene, zu. Wie bei der Besprechung des Kampfens erläutert werden soll, liessen die Untersuchungen Bredts für diesen Kohlenwasserstoff die Wahl zwischen zwei Formeln:



und

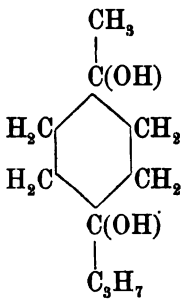


Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Pinens liefert bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff Kampfen, während bei der Reduktion des Jodhydrats des Pinens mit Zinkstaub und Eisessig Dihydrokampfen entsteht. Diese Uebergänge machen es wahrscheinlich, dass Pinen und Kampfen sich nur durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden, dass daher dem Pinen die eine, dem Kampfen die andere der beiden obigen Formeln zukommt. Da nun das Pinen unter Wasseraufnahme in Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$ überzugehen vermag, und sich im Terpin nach der zur Zeit der Bredtschen Untersuchung herrschenden

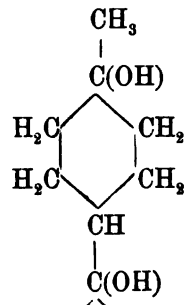
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 3956.

Digitized by Google

Anschauung die beiden Hydroxylgruppen an den die Methyl- und die die Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatomen befinden sollten:



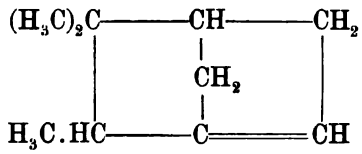
Frühere Terpinformel



Neue Terpinformel

so ergab sich für das Pinen die zweite der obigen Formeln. Heute kann diese Beweisführung freilich nicht mehr als richtig gelten, da neuere Untersuchungen ergeben haben, dass sich im Terpin die eine Hydroxylgruppe an dem tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe befindet, und man würde dann durch die Bredtsche Schlussfolgerung zu einem Pinen mit einer doppelten Bindung zwischen dem 4. und 8. Kohlenstoffatom gelangen.

Zu abweichenden Ansichten über die Konstitution des Pinens gelangten Tiemann und Semmler[1]), welche demselben auf Grund der Untersuchungen seiner, bei der Oxydation entstehenden Abbauprodukte die Formel



zuerteilten.

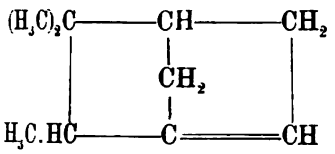
Da das Pinen durch saure Agentien leicht verändert wird, Alkalien gegenüber aber verhältnismässig beständig ist, so gestatten nur die in neutraler oder schwach alkalischer Lösung erhaltenen Oxydationsprodukte einen sicheren Schluss auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffs selbst. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Pinen entsteht eine Säure der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, Pinonsäure, ein farbloses Oel, welches bei 310 bis 315° siedet. Dieselbe ist eine gesättigte Keton-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 1344.

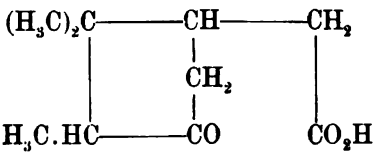
Digitized by Google

säure. Durch Salpetersäure wird sie zu Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, durch Chromsäure zu einer zweibasischen Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_5$ oxydiert, die, da sie schon vorher aus einem Derivat des Kampfers dargestellt worden war [1]), Isoketokampfersäure genannt wurde. Diese geht durch Einwirkung von Brom und Natronlauge unter Abspaltung von Tetrabromkohlenstoff in die dreibasische Isokampforonsäure über. Bei energischer Einwirkung von Kaliumpermanganat liefert die Pinonsäure eine dimethylierte Tricarballylsäure $C_8H_{12}O_6$, ferner eine Laktonsäure $C_9H_{12}O_6$, die den Namen Isokampforansäure erhalten hat, und die ihr entsprechende, nur in ihren Salzen beständige Oxysäure $C_9H_{14}O_7$, Oxyisokampforonsäure, und Oxytrimethylbernsteinsäure. Es ist bemerkenswert, dass mehrere dieser Verbindungen schon früher durch Oxydation des Kampfers erhalten worden sind, und dieser Umstand wurde auch massgebend für die Wahl der obigen Pinenformel, welche sich eng an die früher von Tiemann [2]) für den Kampfer aufgestellte Formel anschliesst.

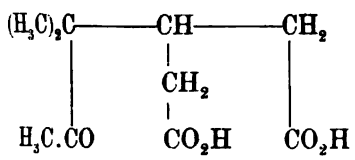
Die Konstitution der vorstehend genannten Pinenabkömmlinge ergibt sich dann aus folgender Zusammenstellung:



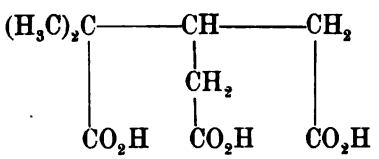
Pinen



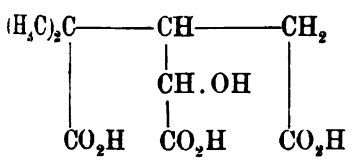
Pinonsäure



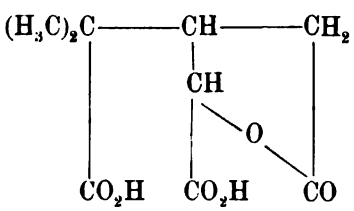
Isoketokampfersäure



Isokampforonsäure



Oxyisokampforonsäure,
nur in Salzen beständig

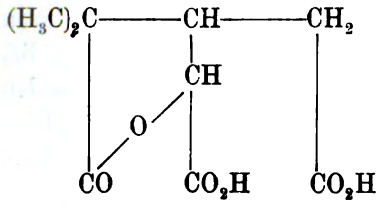


bezw.

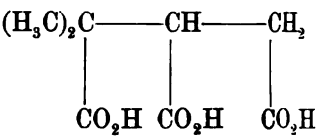
Isokampforansäure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 922.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p 1079.

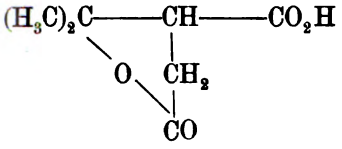
Digitized by Google



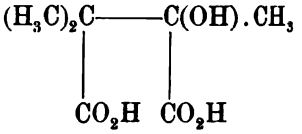
Isokampforansäure



Dimethyltricarballylsäure

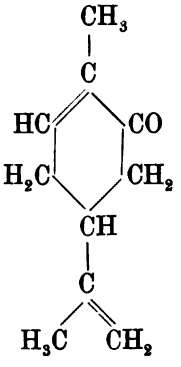


Terebinsäure

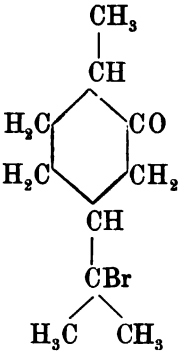


Oxytrimethylbernsteinsäure

Ganz neuerdings ist nunmehr die Wagnersche Pinenformel (S. 197) von v. Baeyer [1]) lebhaft verteidigt worden, und zwar auf Grund der Beziehungen des Pinens zum Caron, einem Ketone der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, welches aus dem im Kümmelöl enthaltenen Carvon $C_{10}H_{14}O$ dargestellt werden kann [2]). Das Caron entsteht nämlich durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon:



Carvon



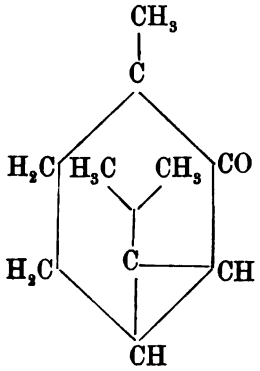
Hydrobromdihydrocarvon

Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser Verbindung scheint es am wahrscheinlichsten, dass ein Trimethylenring gebildet wird, weil nach den Beobachtungen von Claisen und anderen das der Ketongruppe zunächstliegende Kohlenstoffatom der Kondensation am leichtesten zugänglich ist, und weil der am ersten Kohlenstoffatome befindliche Wasserstoff im Caron noch unverändert enthalten ist. Dem-

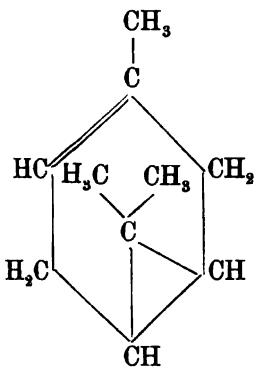
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, p. 3.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1916.

Digitized by Google

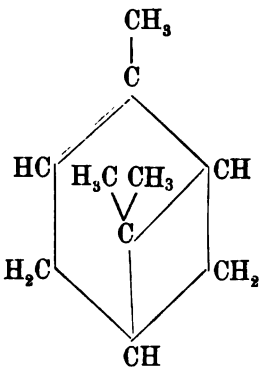
nach kommt dem Caron die folgende Konstitution zu (s. nebenstehende Formel):



Das Pinen enthält eine Aethylenbindung, und ausserdem ist in diesem Kohlenwasserstoffe eine ringförmige Bindung vorhanden, welche unter Aufnahme von Halogenwasserstoff oder von Wasser gesprengt werden kann, was auch in allen, bisher besprochenen Pinenformeln zum Ausdrucke kam. Diese Sprengung des Ringes verläuft nun beim Pinen durchaus in demselben Sinne, wie beim Caron und führt genau zu den entsprechenden Körpern, nur erfolgt sie schwieriger, als beim Caron. Daraus ergibt sich, dass das Pinen entweder ebenfalls einen Trimethylenring oder einen ähnlich konstruierten Tetramethylenring enthält, entsprechned den Formeln:



oder



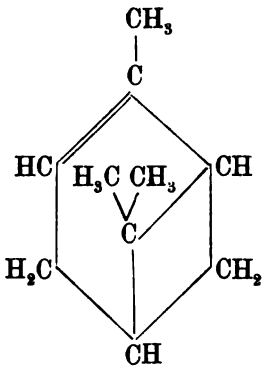
von denen die zweite, welche mit der von Wagner aufgestellten übereinstimmt, wegen der grösseren Beständigkeit des Tetramethylenringes im Vergleiche mit dem Trimethylenring die wahrscheinlichere ist [1]).

Kommt aber dem Pinen diese Konstitution zu, so ist damit die Entstehung der von Tiemann und Semmler beschriebenen Pinensäure nicht in Einklang zu bringen. v. Baeyer konnte nun in der That zeigen, dass das Pinen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine krystallisierte Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, also von der Formel der Pinonsäure, liefert, die aber im Gegensatze zur Pinonsäure mit Brom und Alkalilauge leicht Bromoform und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$ bildet, was darauf hinzudeuten scheint,

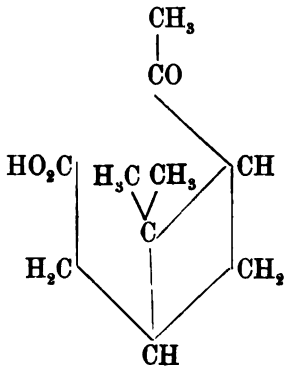
[1]) Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 327.

Digitized by Google

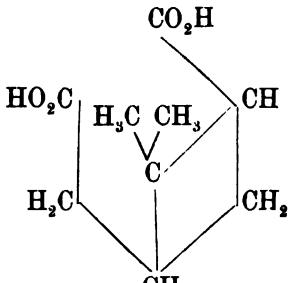
dass sie den Atomkomplex $-CO.CH_3$ enthält. v. Baeyer nennt diese, der Pinonsäure isomere Säure α-Pinonsäure, die daraus entstehende Säure $C_9H_{14}O_4$ Pinsäure und stellt zur Erklärung des Zusammenhanges dieser Verbindungen folgende Formeln auf:



Pinen

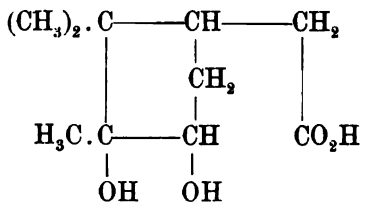


α-Pinonsäure



Pinsäure

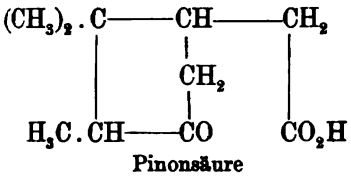
Demgegenüber halten Tiemann und Semmler[1]), welche inzwischen neben der oben beschriebenen flüssigen, rechts drehenden Pinonsäure, die sowohl aus Rechts- wie aus Links-Pinen erhalten werden kann, auch eine linksdrehende Modifikation durch trockene Destillation der α-Dioxydihydrokampfolensäure:



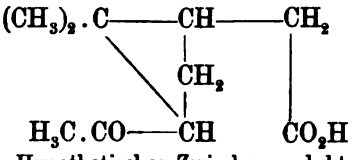
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, p. 529.

Digitized by Google

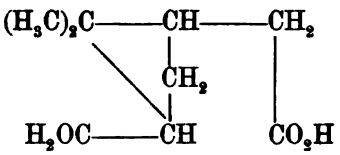
erhalten haben, an ihrer Pinonsäureformel fest, indem sie den Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure durch die Annahme eines unbeständigen Zwischenproduktes erklären:



Pinonsäure



Hypothetisches Zwischenprodukt

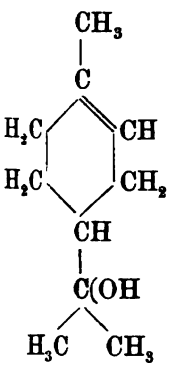


Pinsäure

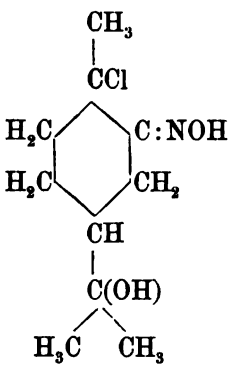
wodurch sie für die Pinsäure zu derselben Formel gelangen, wie v. Baeyer.

Indessen haben auch die neuesten Untersuchungen Wallachs[1]) zu der von Wagner aufgestellten und von v. Bayer verteidigten Pinenformel geführt, so dass diese zur Zeit von drei verschiedenen Seiten durch experimentelle Untersuchungen gestützt wird, wenngleich über die Zulässigkeit der Wege, welche zu diesem Resultate geführt haben, noch keineswegs Uebereinstimmung herrscht.

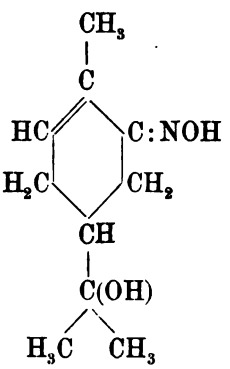
Nach Wallach ist es die Beziehung des Pineos zum Terpineol, durch welche die Wagnersche Formel sicher gestellt wird. Das Terpineol, welches nach neueren Untersuchungen (S. 198) als Δ^1-Oxy(8)-Tetrahydrocymol aufzufassen ist, bildet ein Nitrosochlorid, welches durch Chlorwasserstoffabspaltung in ein Oxyoxim abgeführt werden kann.



Terpineol



Terpineolnitrosochlorid

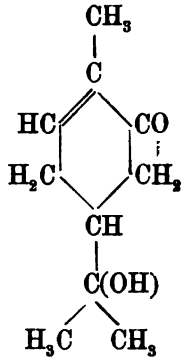


Oxyoxim

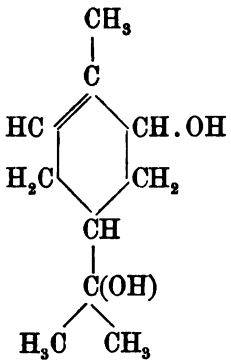
[1]) Ann. Chem. **291**, p. 362.

Digitized by Google

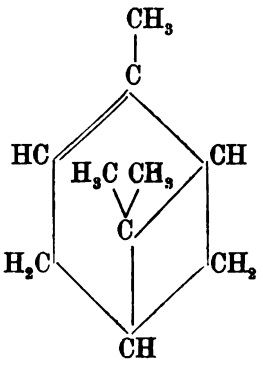
Dasselbe Oxim aber entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ein Oxyketon, welches Wallach durch Oxydation von Pinolhydrat erhielt. Das Oxyketon ist demnach



und für Pinolhydrat und Pinen ergeben sich aus der von Wagner aufgestellten Formel:



Pinolhydrat



Pinen

Wenn mithin nach dem augenblicklichen Stande der Terpenforschung diese Formel auch die meisten Verteidiger findet, so ist immerhin eine einheitliche Auffassung über den Bau der Pinenmolekel noch nicht erzielt worden, so dass die Konstitution dieses am längsten bekannten und am leichtesten zugänglichen aller Terpene noch nicht als mit Sicherheit festgestellt gelten kann.

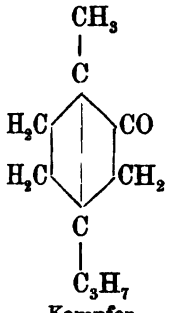
Kampfen.

Das Kampfen, welches, wie das Pinen, in einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modifikation existiert, ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Terpen. In der Natur ist dasselbe bisher nicht aufgefunden, vielmehr ist es auf verschiedenen Wegen aus Kampfer und aus Pinen gewonnen worden. So liefert das Reduktionsprodukt des Kampfers, das Borneol, $C_{10}H_{18}O$, durch Wasser-

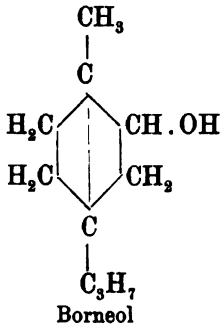
Digitized by Google

abspaltung Kampfen. Ebenso entsteht dasselbe durch Erhitzen von Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit Wasser oder schneller mit Anilin [1]). Ferner lässt es sich durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Pinenhydrochlorid, dem künstlichen Kampfer, gewinnen. Das Kampfen addiert, gleich dem Pinen, eine Molekel Chlorwasserstoff unter Bildung eines, von Pinenhydrochlorid verschiedenen Chlorids $C_{10}H_{17}Cl$. Auch die Bildung von Kampfenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat zeigt das Vorhandensein einer Aethylenbindung in der Kampfenmolekel.

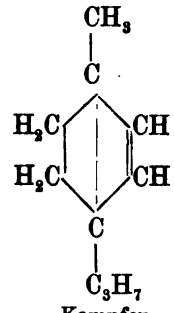
Die Formeln, welche nach den früheren Ansichten dem Kampfer und dem Pinen zukommen sollten, schienen die Konstitution des Kampfens unzweideutig festzustellen:



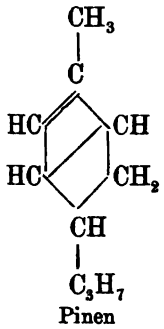
Kampfer



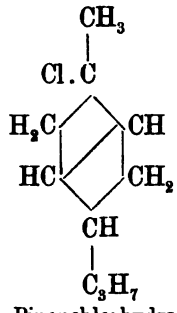
Borneol



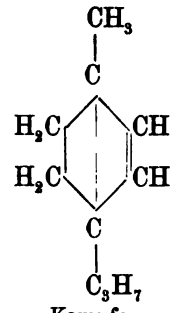
Kampfen



Pinen



Pinenchlorhydrat



Kampfen

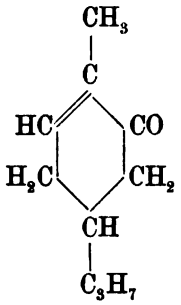
Der Uebergang von Pinenchlorhydrat zum Kampfen wäre dann dadurch zu erklären, dass die Parabindung sich in eine Aethylenbindung umwandelt, worauf Chlorwasserstoffabspaltung zwischen dem ersten und vierten Kohlenstoffatome stattfindet [2]). Mit der Aenderung der Ansichten über die Zusammensetzung des Pinens und des Kampfers war indessen auch die obige Kampfenformel unhaltbar geworden.

[1]) Ann. Chem. **230**, p. 233. — [2]) Ann. Chem. **230**, p. 269 und **239**, p. 51.

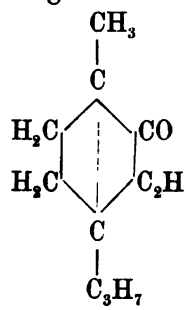
Digitized by Google

Da die Konstitution des Kampfers mit der des Kampfens eng verknüpft ist, so muss hier auf diesen näher eingegangen werden.

Die Zahl der für Kampfer bisher aufgestellten Formeln ist eine ausserordentlich grosse [1]). Lange Zeit fand die Kekulésche Formel Anerkennung, bis Bredt im Jahre 1884 an Stelle der von Kekulé vermuteten Aethylenbindung eine Parabindung annahm:



Kampfer nach Kekulé



Kampfer nach Bredt 1884

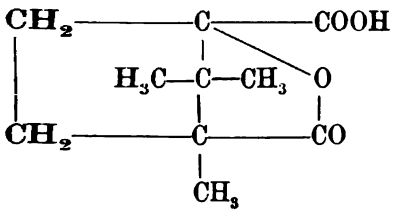
Die von Bredt [2]) ausgeführten Untersuchungen der Oxydationsprodukte des Kampfers boten jedoch auch bei Zugrundelegung der zweiten Formel der Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten. Bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure entstehen als Hauptprodukte nebeneinander 1. Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, 2. Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$, 3. Kamptoronsäure $C_9H_{14}O_6$, und zwar stellen diese drei Säuren die verschiedenen Oxydationsstufen des Kampfers dar, so dass die letzte, die Kampforonsäure, sich durch fortgesetzte Oxydation aus jeder der beiden anderen erzeugen lässt. Die Kampforonsäure ist eine dreibasische Säure, welche sich in ihrem Verhalten an die Tricarballylsäure anlehnt. Bei langsamer Destillation zerfällt sie im wesentlichen in Kohlensäure, Wasser, Kohle, Isobuttersäure und Trimethylbernsteinsäure. Auf Grund dieser Abbauprodukte erklärte Bredt die Kampforonsäure für Trimethyltricarballylsäure: $(CH_3)_2—C(COOH)—(CH_3)—C(COOH)—H_2C—COOH$.

Da nun die Kampforonsäure ein Oxydationsprodukt der Kampfansäure, der Kampfersäure und des Kampfers ist, so wird sich die Kohlenstoffgruppierung der Kampforonsäure in diesen drei Verbindungen wiederfinden. Für dieselben ergeben sich daher folgende Konstitutionsformeln:

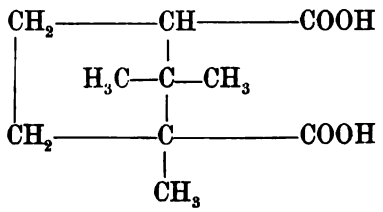
[1]) Ueber die älteren Vorstellungen über die Konstitution des Kampfers siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, p. 929.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 3047.

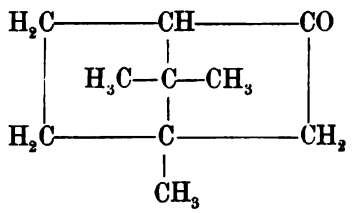
Digitized by Google



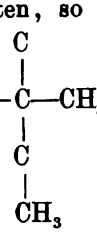
Kampfansäure

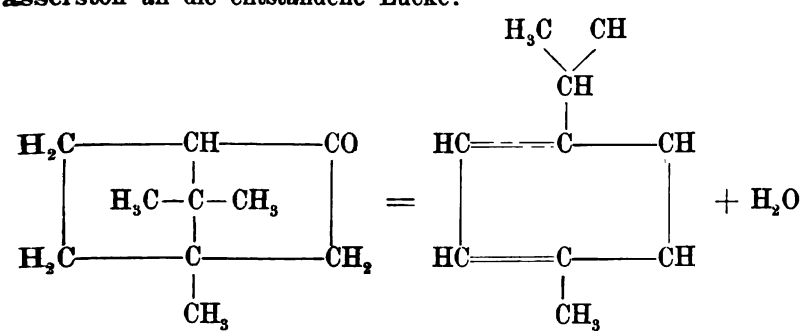


Kampfersäure



Kampfer

Da es Königs[1]) gelang, die Trimethylbernsteinsäure $(H_3C)_2C(COOH)-H_3CH.C(COOH)$ auch auf direktem Wege aus der Kampfersäure durch Oxydation derselben mit Chromsäure zu erhalten, so bestätigt dies aufs neue das Vorkommen der Atomgruppe  in der Kampfersäure und im Kampfer. Der Uebergang des Kampfers in Cymol unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel erklärt sich dann durch die Lösung einer Kohlenstoffbindung und Herantreten von Wasserstoff an die entstandene Lücke:

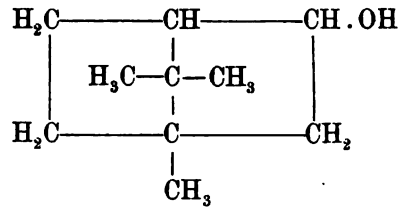


Kampfer Cymol

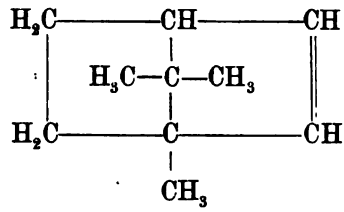
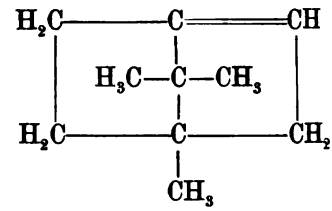
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 2337.

Digitized by Google

Das durch Reduktion des Kampfers entstehende Borneol wäre dann:

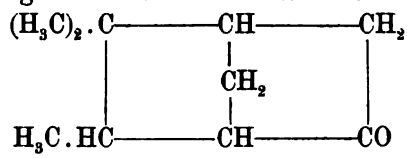


und aus diesem könnten durch Wasserabspaltung zwei isomere Kamphene entstehen:

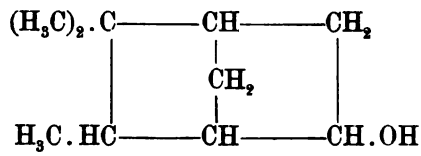
I.  und II. 

Es ist bei der Besprechung des Pinens auseinandergesetzt worden, dass Bredt diesem wegen seiner Beziehungen zum Terpin die zweite Formel zuerteilte, so dass die erste dem Kampfen zukommen würde. Da indessen auf Grund der neuen Formel für Terpin (S. 200) die Beziehungen desselben zum Pinen durch die Bredtsche Pinenformel keinen Ausdruck mehr finden, müssen die beiden obigen Formeln für Kampfen als gleichberechtigt gelten.

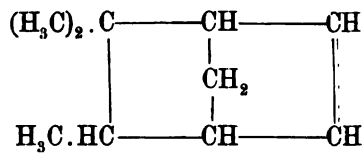
Die Bredtsche Kampferformel ist später von Tiemann und Semmler[1]) in folgender Weise modifiziert worden:



Massgebend hierfür war der Uebergang des Kampferoxims $C_{10}H_{16}NOH$ in Kampfolennitril $C_{10}H_{15}N$, welcher durch diese Formel eine etwas einfachere Erklärung findet[2]). Aus der Tiemannschen Kampferformel ergibt sich für Borneol und Kampfen die Konstitution:



Borneol



Kampfen

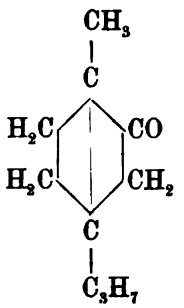
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1087. — [2]) Vergl. hiezu Bredt, Ann. Chem. 289, p. 15, und Tiemann, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 29, p. 121.

Digitized by Google

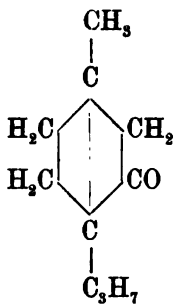
Diese wie die mit ihr eng verknüpfte Pinenformel (S. 200) genügt zwar zur Zeit den bekannten Thatsachen, doch kann sie kaum als hinreichend gestützt gelten, um als endgültiger Ausdruck für die Konstitution des Kampfens betrachtet zu werden.

Fenchen.

In der zwischen 190 und 200° siedenden Fraktion des Fenchelöls fanden Wallach und Hartmann[1]) im Jahre 1890 ein Isomeres des Kampfers, $C_{10}H_{16}O$ auf, welches sie Fenchon nannten, und dem sie, da es dem Kampfer in chemischer wie in physikalischer Beziehung sehr ähnlich ist, eine diesem (nach der älteren Bredtschen Formel) analoge Konstitution zuschrieben:

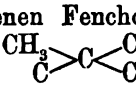


Kampfer



Fenchon

Ebenso, wie Kampfer durch Reduktion in einen sekundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Borneol, übergeht, der durch Phosphorpentachlorid in Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ übergeführt wird, bildet Fenchen bei denselben Operationen isomere Verbindungen: $C_{10}H_{18}O$, Fenchylalkohol, und $C_{10}H_{17}Cl$, Fenchylchlorid.

Letzteres gibt ebenso wie Bornylchlorid beim Erhitzen mit Anilin einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Fenchen[2]), der, wie das Kampfen, eine Aethylenbindung besitzt, demselben überhaupt sehr ähnlich, aber dennoch sicher von ihm verschieden ist. Daraus ergibt sich, dass die obigen Formeln nicht das richtige Verhältnis, in dem Kampfer und Fenchon zu einander stehen, wiedergeben können, sonst müssten die aus Bornylchlorid und Fenchylchlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe identisch sein. Auch die Entstehung von Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2:C:(CO_2H)_2$, bei der Oxydation des Fenchons durch Kaliumpermanganat lässt auf die Unrichtigkeit der angegebenen Fenchonformel schliessen, da dieser Uebergang die Atomgruppe  im Fenchon voraussetzen lässt.

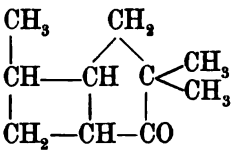
[1]) Ann. Chem. **259**, p. 324. — [2]) Ann. Chem. **268**, p. 149.

Digitized by Google

Ein wichtiger Schritt zur Aufklärung des Verhältnisses zwischen Fenchon und Kampfer wurde gethan, als Wallach[1]) zeigen konnte, dass die beiden Substanzen sich wie Meta- und Paraverbindung verhalten. Während Kampfer beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid leicht in gewöhnliches Cymol, Para-Methyl-Isopropylbenzol, übergeht, gibt auch Fenchon hierbei einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der ebenso, wie Cymol durch Kaliumpermanganat zu einer Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{C_3H_6.OH}$, oxydiert wird. Die aus Fenchon erhaltene Oxypropylbenzoësäure wird aber durch Oxydation mit Salpetersäure in Meta-Toluylsäure $C_6H_4<^{COOH[1]}_{CH_3[3]}$ verwandelt, der aus Fenchon durch Wasseraustritt entstehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ stellt also Meta-Cymol dar.

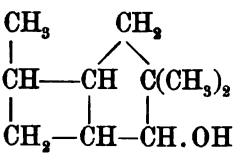
Das Metacymol ist schon früher in der, bei der Destillation des Kolophoniums entstehenden Harzessenz aufgefunden worden[2]), und seine Darstellung aus Fenchon bestätigt die Annahme, dass nicht alle in der Natur vorkommenden Terpene zum Paracymol in naher Beziehung stehen.

Alle diese Umsetzungen des Fenchons suchte Wallach[3]) durch die interimistische Konstitutionsformel zu erklären:

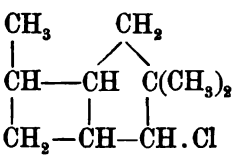


Dieselbe lässt zunächst erkennen, dass das Fenchon sich gegen Brom und Halogenwasserstoffsäure wie eine gesättigte Verbindung verhalten muss, sie erklärt ferner den Uebergang des Fenchons in Dimethylmalonsäure und sie zeigt die Metastellung der Methyl- und der Isopropylgruppe.

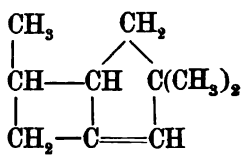
Der Uebergang des Fenchons über den Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ und das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ in Fenchen veranschaulichen die folgenden Formeln:



Fenchylalkohol



Fenchylchlorid

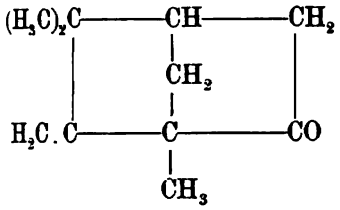


Fenchen

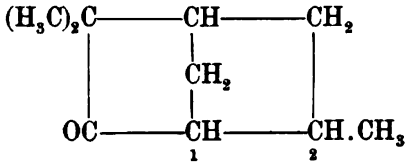
[1]) Ann. Chem. **275**, p. 157. — [2]) Ann. Chem. **210**, p. 342.
[3]) Ann. Chem. **284**, p. 342.

Digitized by Google

Die nahen Beziehungen zwischen Fenchon und Kampfer finden durch diese Formeln allerdings keinen Ausdruck, und Tiemann[1]) hat daher dem Fenchon eine Konstitution zugeschrieben, welche sich eng an die von ihm aufgestellte Kampferformel anschliesst:



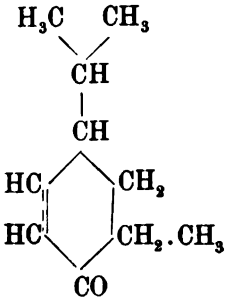
Kampfer



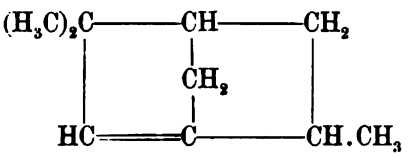
Fenchon

Der Uebergang des Fenchons in Metacymol würde sich dann dadurch erklären, dass die Carbonylgruppe des Fenchons ihren Platz verlässt und zwischen die mit 1 und 2 bezeichneten Kohlenstoffatome tritt, während gleichzeitig ein Platzwechsel eines Wasserstoffatoms eintritt,

was zur Entstehung eines Zwischenproduktes:



führt, welches unter Abspaltung von Wasser in Metacymol übergeht. Für das Fenchen ergibt sich aus einem Fenchon der obigen Konstitution die Formel:



Natürlich können diese Spekulationen über die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs nicht als Beweise für seine Konstitution betrachtet werden.

Jedenfalls ist die Formel des Fenchens heute noch weniger sicher gestellt, wie die der vorher besprochenen Terpene.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1090.

Digitized by Google

Terpene mit ringförmiger Kohlenstoffverkettung und zwei Aethylenbindungen.

Limonen und Dipenten.

In der Terpenchemie standen während der letzten Jahre das Limonen und das Dipenten im Vordergrunde des Interesses, da die Frage nach ihrer Konstitution zu interessanten theoretischen Erörterungen geführt hat, welche erst in der jüngsten Zeit ihre Erledigung gefunden haben.

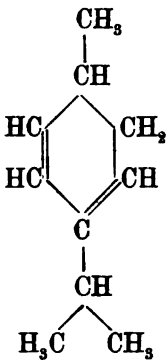
Das Limonen bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Oeles der Orangenschalen. Es findet sich ferner in zahlreichen anderen ätherischen Oelen, so im Citronenöl, im Bergamottöl, im Kümmelöl u. a. Das Dipenten scheint fertig gebildet in der Natur nur im Oleum cinae vorzukommen, es entsteht aber sowohl aus Limonen, wie aus anderen Terpenen, beim Erhitzen derselben auf 250 bis 300°. Es ist daher in denjenigen ätherischen Oelen enthalten, zu deren Gewinnung eine sehr hohe Temperatur angewendet wird, wie das beim russischen und beim schwedischen Terpentinöl der Fall ist.

Den ersten Versuch einer Konstitutionsbestimmung dieser beiden Kohlenwasserstoffe auf Grund der eigenartigen Beziehungen, welche sie zu einander zeigen, machte Wallach im Jahre 1887 [1]). Das Limonen nämlich, welches den polarisierten Lichtstrahl stark ablenkt, und dem mithin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zuzuschreiben ist, addiert vier Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids $C_{10}H_{16}Br_4$, welches ebenfalls optisch aktiv ist. Das Dipenten ist inaktiv und liefert ein inaktives Tetrabromid, welches sich durch Schmelzpunkt und Krystallform von dem Limonentetrabromid unterscheidet. Hingegen sind die Additionsprodukte, welche Limonen und Dipenten mit Halogenwasserstoffsäuren bilden, identisch und zwar inaktiv. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff gehen diese Additionsprodukte wieder in Dipenten über, so dass man Limonen auch auf diesem Wege in Dipenten überführen kann. Für diese Erscheinungen glaubte Wallach eine genügende Erklärung gefunden zu haben, indem er die beiden Verbindungen als Dihydrocymole auffasste, von denen das Limonen die doppelten Bindungen an dritter und fünfter, das Dipenten an zweiter und fünfter Stelle trägt:

[1]) Ann. Chem. **239**, p. 52.

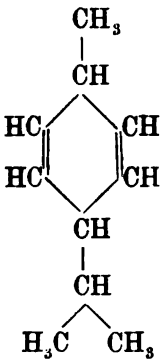
Digitized by Google

I.



Limonen

II.



Dipenten

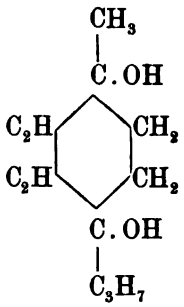
Die optische Aktivität des Limonens und die Inaktivität des Dipentens, sowie die Identität der Halogenwasserstoff-Additionsprodukte beider Verbindungen ergeben sich mit Notwendigkeit aus diesen Formeln. Aber schon ein Jahr nach der Aufstellung derselben fand das Verhältnis, in dem die beiden Kohlenwasserstoffe zu einander stehen, eine ganz andere Erklärung, als Wallach [1]) das Fichtennadelöl einer genauen Untersuchung unterzog und darin Limonen entdeckte, welches den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt, während das Limonen verschiedener Herkunft, welches man bis dahin gekannt hatte, Rechts-Limonen gewesen war. Als Wallach darauf durch Vermischen von Rechts- und Links-Limonen die inaktive Verbindung herstellen wollte, erhielt er Dipenten, womit der Beweis erbracht war, dass das Dipenten, trotz mancherlei Abweichungen, die es in seinem Verhalten vom Limonen zeigt, die inaktive Modifikation, die „Traubensäure-Modifikation", des Limonens darstellt. Da somit auch dem Dipenten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zukommt, so war die zweite der obigen Formeln zu streichen.

Aber auch die erste Formel erwies sich nicht mehr lange als geeignet, alle Umsetzungen des Dipentens zwanglos zu erklären, besonders waren es die Beziehungen des Dipentens zum Terpin, welche mit derselben nicht vereinbar waren. Durch Einwirkung von salpetersäurehaltigem Wasser nimmt das Pinen (Terpentinöl) drei Moleküle Wasser auf unter Bildung von Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, das beim Erhitzen eine Molekel Wasser abgibt und in Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, übergeht. Das Terpin besitzt zwei Hydroxylgruppen, kann mithin $C_{10}H_{18}.(OH)_2$ geschrieben werden. Die Hydroxylgruppen können durch Schütteln des Terpins mit Halogenwasserstoffsäuren durch Halogene

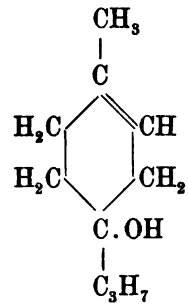
[1]) Ann. Chem. **246**, p. 221.

Digitized by Google

ersetzt werden, für welche sich daraus dieselbe Stellung in der Molekel ergibt, welche den Hydroxylgruppen zukommt. Diese Halogenverbindungen aber sind identisch mit denjenigen, welche durch Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoffsäure an Dipenten entstehen, und da das Terpin sich wie eine gesättigte Verbindung verhält, so sollte man schliessen, dass es aus dem Dipenten entstanden gedacht werden kann, indem die beiden doppelten Bindungen desselben sich unter Aufnahme der Elemente zweier Moleküle Wasser lösen. Bei Annahme der obigen Formel I würde hierbei die eine Hydroxylgruppe an dritte oder vierte, die andere an fünfte oder sechste Stelle treten. Diese Schlussfolgerung schien um so mehr gerechtfertigt, als das Terpin durch wasserabspaltende Reagentien glatt in Dipenten übergeführt werden kann. Andererseits schien die tertiäre Natur der Alkoholgruppen des Terpins, sowie der Zusammenhang desselben mit einigen sauerstoffhaltigen Derivaten der Terpene (Pinol, Cineol) darauf hinzuweisen, dass sich im Terpin die Hydroxylgruppen an erster und vierter Stelle befinden, dass demnach die Konstitution des Terpins der Formel



entspricht. Durch Austritt einer Molekel Wasser aus Terpin entsteht ein ungesättigter einatomiger Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$, das Terpineol, welches ein Zwischenprodukt beim Uebergange des Terpins in Dipenten darstellt, und dessen doppelte Bindung, die Richtigkeit der nebenstehenden Terpinformel vorausgesetzt, vom ersten oder vom vierten Kohlenstoffatom ausgehen muss. Im ersteren Falle würde dem Terpineol die Konstitution



zukommen.

Digitized by Google

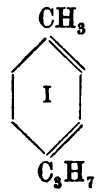
Diese Formel gewann sehr an Wahrscheinlichkeit, als Wallach [1]) das Terpineol der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarf und gemäss dem Wagner'schen Oxydationsgesetz [2]), nach welchem bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ungesättigte Verbindungen die Lösung der Doppelbindung unter Addition zweier Hydroxylgruppen erfolgt, zu einem gesättigten dreiatomigen Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)_3$ gelangte, von dem er zeigen konnte, dass seine zahlreichen Umsetzungen mit der aus obiger Terpineolformel für denselben abgeleiteten Konstitution im Einklang stehen. Dadurch war auch die Auffassung des Terpins als 1,4-Dioxyhexahydrocymol gestützt worden, und um nun die Formeln des Terpins und des Dipentens miteinander in Einklang zu bringen, nahm Wallach an, dass bei der Addition von Halogenwasserstoff an Dipenten zunächst eine Verschiebung einer doppelten Bindung stattfindet, woraus sich erklärt, dass sich das Halogenatom nicht am fünften oder sechsten, sondern am ersten Kohlenstoffatom anlagert.

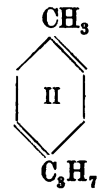
Als die Untersuchungen auf diesem Gebiete so weit vorgeschritten waren, begann v. Baeyer die Beweisführung, welche ihn zur Aufklärung der Konstitution der Hydroterephtalsäuren geführt hatte, auf die Terpene zu übertragen, welche ja den Hydroterephtalsäuren ähnlich konstituiert sind, und suchte mit Hilfe eines grossen experimentellen Materials die Lage der doppelten Bindungen im Dipenten festzustellen. v. Baeyer ging hierbei aus vom Terpineol, für welches er die von Wallach vermutete Formel bewiesen zu haben glaubte [3]), indem er gezeigt hatte, dass das Terpineol durch Reduktion in ein Dihydroterpineol (wofür v. Baeyer den Namen Menthol anwendet) übergeht, welches identisch ist mit dem auf anderem Wege von ihm erhaltenen 4-Oxyhexahydrocymol. Mit Hilfe der so festgestellten Terpineolformel unternahm es nun von Baeyer, die Lage der doppelten Bindungen im Dipenten zu bestimmen [4]). Diese Bestimmung gipfelte im wesentlichen in dem Nachweis, dass für das Dipenten auf Grund seiner nahen Beziehungen zum Terpineol — Terpineol kann durch Wasserabspaltung in Dipenten übergeführt werden — nur drei Formeln in Betracht kommen können, nämlich

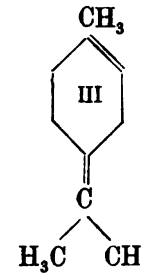
---

[1]) Ann. Chem. **275**, p. 150; **277**, p. 110.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **21**, p. 1230.
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **26**, p. 2558.
[4]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 436.

Digitized by Google



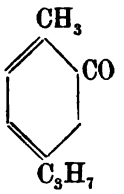




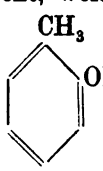
Von diesen Formeln ist aber die dritte dadurch ausgeschlossen, dass sie einem anderen Terpene, dem Terpinolen zukommt, die erste und zweite Formel aber sind in Bezug auf das wesentliche Ergebnis der Arbeit gleichwertig, sie besitzen beide kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Aus diesem Resultat zog v. Baeyer den wichtigen Schluss, dass optische Aktivität nicht an das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden sei, sondern dass auch eine anderweitige Asymmetrie der Molekel genüge, um optische Aktivität hervorzubringen [1]).

Der nächste Schritt zur endgiltigen Feststellung der Konstitution des Dipentens war der von Wallach erbrachte Nachweis [2]), dass wenigstens die Lage der doppelten Bindung im Terpineol zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom sichergestellt ist, welcher durch die Ueberführung des Terpineols in Carvon geführt wurde.

Dem Carvon, einem Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, welches sich im Kümmelöl findet, schrieb man damals die Formel zu:



Von dem Carvon kann es nicht zweifelhaft sein, dass sich die Ketongruppe in der Nachbarstellung zur Methylgruppe befindet, da es mit Leichtigkeit in das isomere Carvacrol übergeht, welches durch Abspaltung der Isopropylgruppe in Orthokresol

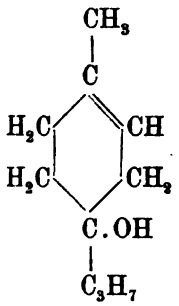


überge-

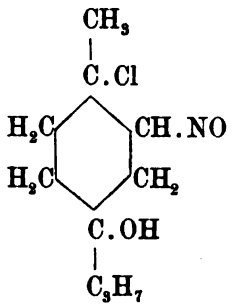
[1]) Vergl. hiezu Ladenburg, Ann. Chem. 279, p. 363.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1773.

Digitized by Google

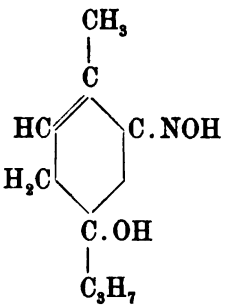
führt werden kann. Durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpineol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{17}.OH.NOCl$, welcher man Chlorwasserstoff entziehen kann, wodurch man zu einem Oxyoxim $C_{10}H_{15}.OH.NOH$ gelangt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet diese Substanz Hydroxylamin ab und bildet Carvon $C_{10}H_{14}O$. Diese Uebergänge erklären sich durch die folgenden Formeln:



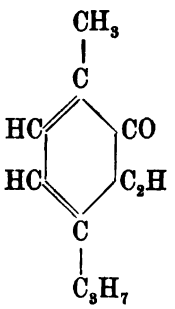
Terpineol



Nitrosylchlorid, Additionsprodukt



Oxyoxim



Carvon

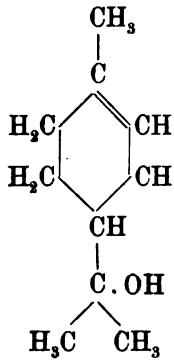
Dadurch ist ganz sichergestellt, dass die Nitrosogruppe sich an das zweite, das Chloratom an das erste Kohlenstoffatom des Terpineols anlagert, d. h. dass sich zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatome eine doppelte Bindung befindet.

Der Versuch, die Formeln des Terpineols und Dipentens, wie sie sich aus den bisher beschriebenen Arbeiten ergeben, durch neue zu ersetzen, welche den Thatsachen ebensogut Rechnung tragen, ohne sich mit der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in Widerspruch zu setzen, wurde zuerst von G. Wagner[1]) gemacht, der, wie S. 198 auseinandergesetzt worden ist, durch seine Pinolformel veranlasst wurde, die Hydroxylgruppe im Terpineol in der Seitenkette anzu-

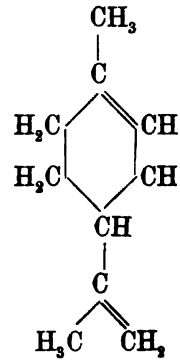
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27, p. 1652.

Digitized by Google

nehmen. Ein solches Terpineol würde durch Wasserabspaltung zu einem Dipenten führen, dessen Formel mit der van t'Hoffschen Theorie völlig im Einklang steht:

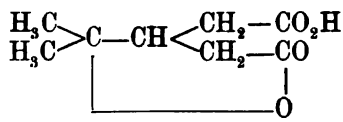


Terpineol



Dipenten

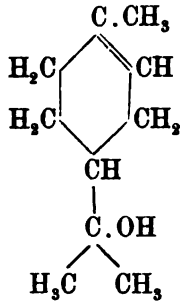
Schliesslich konnte auch Wallach [1]) ein schweres Bedenken gegen die früher von ihm aufgestellte Terpineolformel geltend machen, welches sich auf das Verhalten dieser Verbindung bei der Oxydation stützt. Das Terpineol lässt sich nämlich zur Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ oxydieren. Zur Beurteilung der Konstitution dieser Säure lagen lange Zeit keine sicheren Anhaltspunkte vor, bis ihr Wallach auf Grund ihrer Bildungsweise aus Pinolhydrat (S. 195) die Formel:



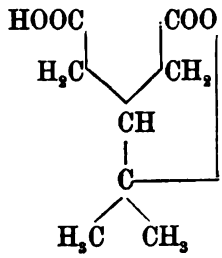
zuschrieb. Damit lässt sich aber die Entstehung der Terpenylsäure aus Terpineol nicht erklären, wenn sich in demselben die Hydroxylgruppe am vierten Kohlenstoffatom befindet, während der Zusammenhang der beiden Verbindungen als ein sehr einfacher erscheint, wenn man annimmt, dass die Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Terpineols steht, wie es die zuerst von Wagner verteidigte Formel verlangt. Die Oxydation wird naturgemäss an der Stelle der doppelten Bindung eingreifen, und unter Abspaltung zweier Kohlenstoffatome wird das Terpineol in Terpenylsäure übergehen:

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1773.

Digitized by Google

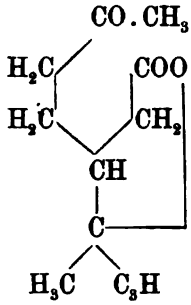


Terpineol



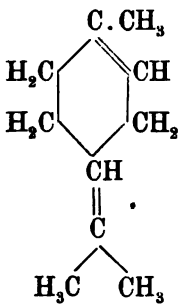
Terpenylsäure

Diese Formel machte Wallach auch noch dadurch wahrscheinlich, dass er ein Zwischenprodukt der Oxydation isolierte, welches er als ein Ketolakton charakterisieren konnte und das bei weiterer Oxydation neben Terpenylsäure Essigsäure lieferte. Nun erkennt man leicht, dass durch Aufsprengung der Doppelbindung des Terpineols

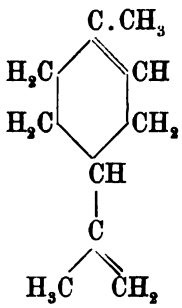
ein Ketolakton  entstehen kann, welches sodann

zu Essigsäure und Terpenylsäure oxydiert wird.

Nimmt man aber im Terpineol die Hydroxylgruppe am tertiären Kohlenstoffatom der Seitenkette an, so ergibt sich für das Dipenten die Wahl zwischen den beiden Formeln:



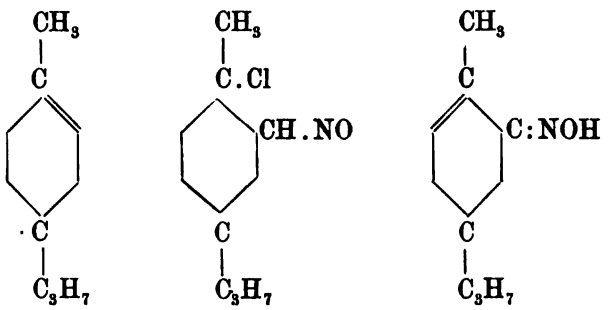
und



Nur die zweite Formel besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoff-

Digitized by Google

atom, und diese haben schliesslich Tiemann und Semmler[1]) auf experimentellem Wege als richtig zu erweisen vermocht, indem sie hierbei von dem Zusammenhange zwischen Limonen und Carvon ausgingen. Das Carvon, $C_{10}H_{14}O$, bildet, seiner Ketonnatur entsprechend, ein Oxim $C_{10}H_{14}NOH$. Dasselbe Oxim kann aber auch aus Limonen erhalten werden durch Addition von Nitrosylchlorid an dasselbe und Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Additionsprodukt[2]). Es ist schon erwähnt worden (S. 217), dass sich aus der Möglichkeit der Ueberführung des Carvons in Orthokresol ergibt, dass sich die Ketongruppe des Carvons in der Orthostellung zur Methylgruppe befindet, wobei die Lage der beiden doppelten Bindungen des Carvons zunächst nicht in Betracht kommt. Wenn nun das Nitrosochlorid des Limonens durch Chlorwasserstoffabspaltung in das Oxim des Carvons übergeht, so ergibt sich daraus eine weitgehende Uebereinstimmung im Bau der Molekeln des Limonens und des Carvons. Die Untersuchungen Wallachs haben sichergestellt, dass das Limonen eine doppelte Bindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom besitzt (S. 217). Die Bildung des Carvoxims aus Limonen wird sich nun in der Weise erklären lassen, dass diese doppelte Bindung bei der Addition von Nitrosylchlorid gelöst wird, wobei das Chlor an das erste, die Nitrosogruppe an das zweite Kohlenstoffatom tritt. Sodann findet eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zwischen dem ersten und sechsten Kohlenstoffatom und gleichzeitig eine Umlagerung des an das zweite Kohlenstoffatom gebundenen Atomcomplexes in die Oximgruppe statt. In den folgenden Formeln, welche diese Uebergänge veranschaulichen, ist die Lage der zweiten doppelten Bindung vorläufig ausser acht gelassen.

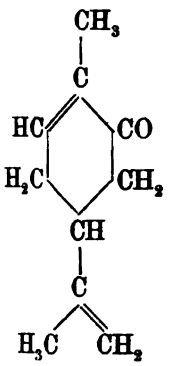


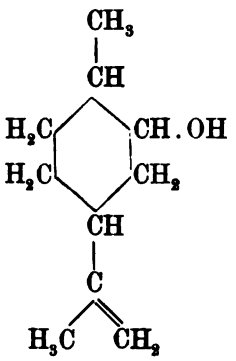
Wenn aber diese Verbindung identisch ist mit dem Oxim des

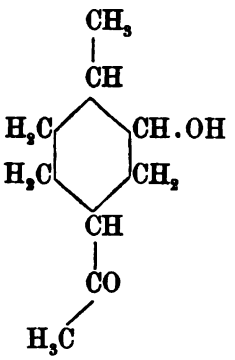
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1781 u. 2141.
[2]) Goldschmidt, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, p. 1729.

Digitized by Google

Carvons, so muss der gesamte Rest der Molekeln des Limonens und Carvons, der ja bei den besprochenen Reaktionen völlig intakt bleibt, identisch konstituiert sein. Gelingt es also, die Lage der zweiten doppelten Bindung für das Carvon nachzuweisen, so ist sie auch für das Limonen und Dipenten gefunden. Für das Carvon haben Tiemann und Semmler den Konstitutionsbeweis durch Oxydation seines Reduktionsproduktes, des Dihydrocarveols, $C_{10}H_{18}O$, erbracht, und zwar führte die Untersuchung zu dem Resultat, dass dem Carvon eine doppelte Bindung in der Isopropylgruppe zukommt.


Carvon

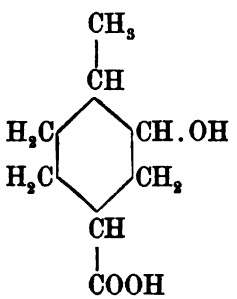

Dihydrocarveol


Ketonalkohol

Das Dihydrocarveol unterscheidet sich vom Carvon durch einen Mehrgehalt von vier Atomen Wasserstoff, und da es ein sekundärer Alkohol ist, so ist es aus Carvon durch Aufhebung einer doppelten Bindung und Reduktion der Ketongruppe entstanden.

Durch Oxydation dieser Verbindung gelangt man zu einem Ketonalkohol, indem die Methylengruppe der Seitenkette durch ein Sauerstoffatom vertreten wird.

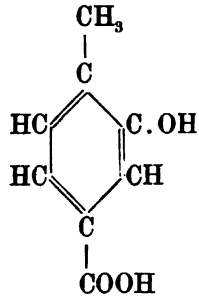
Durch Oxydation geht der Ketonalkohol in eine um ein Atom Kohlenstoff ärmere Säure über:



Die Richtigkeit der für dieselbe abgeleiteten Formel, wonach sie

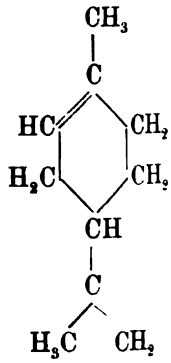
Digitized by Google

Hexahydro-m-oxy-p-toluylsäure darstellt, ergibt sich daraus, dass ihr durch Einwirkung von Brom sechs Atome Wasserstoff entzogen werden können, wodurch sie in m-Oxy-p-toluylsäure



über-

geht. Aus diesem Endresultate ergibt sich die Richtigkeit der für die Zwischenprodukte und für das Carvon angegebenen Formeln, und aus der Carvonformel wiederum geht aus den vorhin entwickelten Gründen hervor, dass auch im Dipenten eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppe anzunehmen ist. Wir gelangen somit auf diesem Wege für das Dipenten zu derselben Formel, welche sich aus der abgeänderten Terpineolformel ergibt:

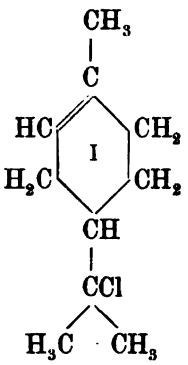


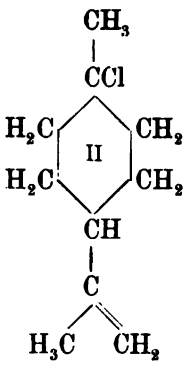
Dipenten

Diese Formel erklärt sowohl das optische, wie das chemische Verhalten des Dipentens und Limonens in völlig befriedigender Weise. Es ist erklärlich, dass sich zwei doppelte Bindungen, von denen sich die eine in einem Kohlenstoffringe, die andere in einer offenen Kette befindet, Reagentien gegenüber verschieden verhalten können. So addiert Limonen, wenn es in ganz trockenem Zustande der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt wird, nur eine Molekel dieser Verbindung, während die zweite doppelte Bindung erst bei Einwirkung feuchter Salzsäure aufgehoben wird. In dem ersten Falle entsteht eine optisch aktive Verbindung. Nun tritt erfahrungsgemäss bei solchen Additionen von Halogenwasserstoffsäuren das Halogenatom stets an

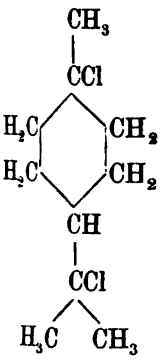
Digitized by Google

das tertiäre Kohlenstoffatom, wenn ein solches an der doppelten Bindung überhaupt beteiligt ist. Es kann also die doppelte Bindung, welche zuerst aufgehoben wird, nur die der Seitenkette sein (Formel I), denn im anderen Falle (Formel II) würde eine symmetrische, also optisch inaktive Verbindung entstehen:





Durch Addition einer zweiten Molekel Chlorwasserstoff entsteht Limonendihydrochlorid, in welchem, da das Chlor auch hier an das tertiäre Kohlenstoffatom treten wird, die Asymmetrie aufgehoben ist:



und welches mithin optisch inaktiv ist.

So scheint die neue Formel für Dipenten und Limonen geeignet zu sein, alle Eigenschaften dieser Verbindungen zwanglos zu erklären, so dass dieselbe zur Zeit als die bestbegründete Terpenformel betrachtet werden kann.

Digitized by Google

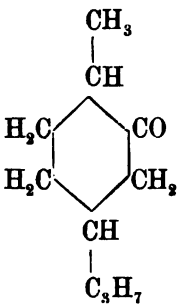
Sylvestren.

Aus dem schwedischen Terpentinöl isolierte Atterberg[1]) 1877 ein bei 176 bis 177° siedendes Terpen, welches er Sylvestren nannte. Wallach[2]) wies das Sylvestren später auch im russischen Terpentinöl nach. Das Sylvestren, welches sich, wie Limonen und Dipenten, mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff vereinigt, gehört zu den stabilsten Terpenen; selbst durch Erhitzen auf 250° wird es nicht in isomere Modifikationen übergeführt, wohl aber zum Teil polymerisiert. Es ist optisch aktiv und in chemischer Beziehung dem Limonen sehr ähnlich, wird aber nicht, wie dieses, beim Erhitzen inaktiviert. Vor allen anderen Terpenen, mit alleiniger Ausnahme des Carvestrens, zeichnet sich das Sylvestren durch eine schöne Farbenreaktion aus, indem es in Eisessiglösung durch konzentrierte Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung erleidet.

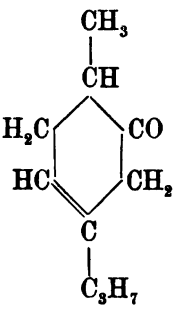
In naher Beziehung zum Sylvestren steht vielleicht das

Carvestren,

welches v. Baeyer[3]) 1894 auf einem weiten Wege aus dem Carvon gewann. Durch Oxydation des Tetrahydrocarvons gelangte er zum Dihydrocarvon



Tetrahydrocarvon



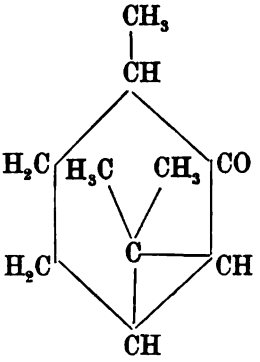
Dihydrocarvon

und aus dessen Bromwasserstoffadditionsprodukt durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer, dem Dihydrocarvon isomeren Verbindung, welche er Caron nannte, die aber gegen Kaliumpermanganat beständig ist, mithin eine doppelte Bindung nicht enthalten kann.

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **10**, p. 1202.
[2]) Ann. Chem. **230**, p. 240.
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 3488.

Digitized by Google

Zur Erklärung seines chemischen Verhaltens schrieb v. Baeyer dem Caron einen Trimethylenring zu:



Die nähere Begründung dieser Formel ist schon bei der Besprechung des Pinens (S. 202) gegeben worden.

Das Oxim des Carons gibt bei der Reduktion ein Amin, welches ebenfalls gegen Kaliumpermanganat beständig ist, dessen salzsaures Salz sich aber beim Eindampfen in das Chlorhydrat einer ungesättigten Base, des Vestrylamins, umlagert. Das Vestrylaminchlorhydrat spaltet beim Erhitzen Chlorammonium ab unter Bildung eines neuen Terpens, des Carvestrens, welches in reinem Zustande am besten durch Erhitzen seines Hydrobromids mit Chinolin erhalten wird und dann den Siedepunkt 178° zeigt.

Das Carvestren, welches optisch inaktiv ist, zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe intensive Blaufärbung wie das Sylvestren, und auf Grund dieser Uebereinstimmung hat v. Baeyer die Vermutung ausgesprochen, dass es zu dem optisch aktiven Sylvestren in derselben Beziehung stehe, wie das Dipenten zum Limonen, womit auch die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen in Einklang zu bringen sind. Zur Beurteilung der Konstitution beider Verbindungen fehlt es aber zur Zeit noch an jedem Anhalt.

Terpinen.

Aus den Produkten, welche beim Erwärmen des Terpinhydrats mit verdünnter Schwefelsäure entstehen, isolierte Wallach[1]) 1885 einen bei 179 bis 182° siedenden Kohlenwasserstoff, den er Terpinen nannte. Später wurde das Terpinen auch im Cardamomenöl aufgefunden. Auch Pinen, Dipenten, Phellandren, ferner auch Terpineol

[1]) Ann. Chem. 230, p. 254.

Digitized by Google

und das ihm isomere Cineol können durch Einwirkung von Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt werden. Auch vom Carvon kann man zum Terpinen gelangen, da das Reduktionsprodukt des Carvons, Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung Terpinen bildet[1]). Das Terpinen zeigt also im Vergleich mit den anderen Terpenen gegen Schwefelsäure eine sehr grosse Beständigkeit, indem es durch dieselbe nicht invertiert wird. Vom Dipenten, welches denselben Siedepunkt besitzt, unterscheidet sich das Terpinen dadurch, dass es kein festes Bromid und Dichlorid liefert. Eine für das Terpinen charakteristische Verbindung ist dagegen das bei 155° schmelzende Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welches durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Terpinen in Eisessiglösung entsteht, und welches neben einer Nitritgruppe eine Nitroso- oder Isonitrosogruppe enthält:

$$C_{10}H_{16}\begin{cases}NO\\ONO\end{cases} \text{ oder } C_{10}H_{15}\begin{cases}=NOH\ ^{2})\\ONO\end{cases}.$$

Das Nitrosit verhält sich nämlich bei einigen Reaktionen wie eine Nitroso-, bei anderen wie eine Isonitrosoverbindung, so dass man es den tautomeren Verbindungen zuzählen muss[3]). Durch Einwirkung von Basen lässt es sich leicht in Nitrolamine überführen, so entsteht z. B. aus Terpinennitrosit und Aethylamin Terpinennitroläthylamin $C_{10}H_{15}\begin{cases}=NOH\\NH.C_2H_5\end{cases}$.

Die Zugehörigkeit des Terpinens zu den Terpenen mit zwei doppelten Bindungen im Kohlenstoffring schien einigermassen sichergestellt, als es Wallach gelang, den Nachweis zu führen, dass beim Erhitzen des Carvons mit Ammoniumformiat Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, gebildet wird, dessen salzsaures Salz beim Erhitzen Terpinen liefert, welches sich, im Gegensatz zu dem bis dahin bekannten Terpinen, als optisch aktiv erwies[4]). Aus der früher von Kekulé[5]) und Goldschmidt[6]) aufgestellten Carvonformel können sich zwei verschiedene Bihydrocarvylamine ableiten:

---

[1]) Ann. Chem. **275**, p. 113.

[2]) Ann. Chem. **241**, p. 316; vergl. auch Brühl, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **21**, p. 175.

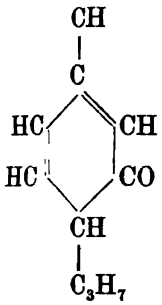
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 1576.

[4]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 3984.

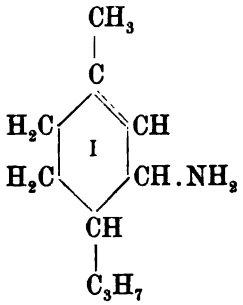
[5]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **6**, p. 933.

[6]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **17**, p. 1577.

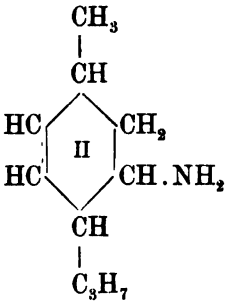
Digitized by Google



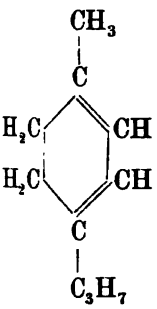
Carvon

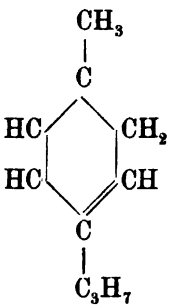


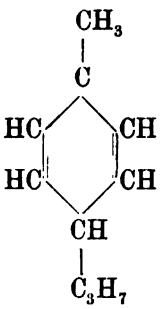
Bihydrocarvylamin



und da bei der Abspaltung von Ammoniak anzunehmen ist, dass die Amidogruppe mit dem Wasserstoffatome eines benachbarten Kohlenstoffatoms austritt, so ergibt sich für das dabei entstehende Terpinen die Wahl zwischen drei Formeln:







von denen, wenn die optische Aktivität nicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, nur die beiden ersten in Betracht kommen können.

Infolge der Aenderung der Anschauungen über die Konstitution des Carvons sind indessen auch die hier aus der älteren Carvonformel gezogenen Schlussfolgerungen hinfällig geworden, vielmehr ist es mit Rücksicht auf die neue Carvonformel (S. 222) sehr wahrscheinlich, dass dem Terpinen, ebenso wie dem Carvon, eine doppelte Bindung in der Seitenkette zukommt.

Phellandren.

Das Phellandren vom Siedepunkt 171 bis 172° findet sich in seiner rechtsdrehenden Modifikation im ätherischen Oel des Bitterfenchels und des Wasserfenchels, im gewöhnlichen Eucalyptusöl, sowie im Elemiöl. Linksdrehendes Phellandren ist im australischen Eucalyptusöl und ebenfalls im Elemiöl gefunden worden. Das Phellandren

Digitized by Google

ist ein ausserordentlich unbeständiges Terpen und steht hierin im direkten Gegensatz zum Terpinen. Durch Säuren wird es leicht verändert, durch Bromwasserstoffsäure in Dipenten, durch Schwefelsäure in Terpinen übergeführt. Gleich dem Terpinen vereinigt sich das Phellandren mit Salpetrigsäureanhydrid zu einer krystallisierten Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_3$, dieselbe bildet aber mit Basen keine Nitrolamine, ist also kein Nitrosit, sondern enthält wahrscheinlich eine Nitrogruppe: $C_{10}H_{16}<^{NO}_{NO_2}$ oder $C_{10}H_{15}<^{NOH}_{NO_2}$ [1]. Seiner Veränderlichkeit wegen setzt das Phellandren der Ermittelung seiner Konstitution die grössten Schwierigkeiten entgegen. Es hat sich noch nicht einmal mit Sicherheit feststellen lassen, ob es zu den Terpenen mit einer oder zu denen mit zwei Aethylenbindungen gehört. Das Molekular-Brechungsvermögen spricht für das Vorhandensein zweier Doppelbindungen, dem widerspricht aber, dass das Phellandrennitrit den Charakter einer gesättigten Verbindung hat, da es weder Brom addiert, noch von Kaliumpermanganat leicht angegriffen wird. Erst in jüngster Zeit sind von Wallach [2]) einige Anhaltspunkte zur Beurteilung des Baues der Phellandrenmolekel gegeben worden. Das einzige bekannte krystallisierte Derivat des Phellandrens ist das Phellandrennitrit; dieses wird durch Natriumäthylat in eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ übergeführt, aus welcher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Keton $C_{10}H_{18}O$, ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und eine Base $C_{10}H_{19}NH_2$ entstehen. Alle diese Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden Gliedern der Carvonreihe, es stellt demnach das Keton Tetrahydrocarvon, der Alkohol Tetrahydrocarveol und die Base Tetrahydrocarvylamin dar.

Damit sind zum ersten Male Beziehungen des Phellandrens zu bekannten Verbindungen gefunden worden, zur Aufstellung einer Formel reichen diese Beobachtungen aber noch nicht aus. Die erwähnten Carvonderivate sind nämlich nicht aus Carvon selbst gewonnen worden, da dieses sich nicht vollkommen hydrieren lässt, sondern aus dem Keton $C_{10}H_{16}O$, welches durch Wasserabspaltung aus dem beim Dipenten erwähnten Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{17}(OH)_3$ (S. 216) entsteht. Dieses Keton, welches Wallach Carvenon [3]) nennt, ist aber ein Umwandlungsprodukt des Dihydrocarvons, aus dem es durch Kochen

[1]) Ann. Chem. **241**, p. 323.
[2]) Ann. Chem. **287**, p. 371.
[3]) Ann. Chem. **286**, p. 130.

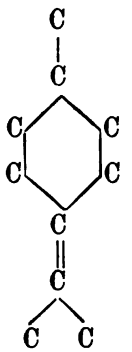
Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden kann. Wenngleich nun die Formel des Carvons jetzt als sichergestellt gelten kann (S. 222), so sind die Beziehungen des Dihydrocarvons zum Carvenon doch noch nicht genügend geklärt, um aus der Carvonformel einen sicheren Schluss auf die Konstitution der oben genannten Derivate des Phellandrens und damit auf die des Phellandrens selbst ziehen zu können.

Terpinolen.

Das Terpinolen ist, wie das Terpinen, von Wallach[1]) in dem Einwirkungsprodukt von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat entdeckt worden. Auch aus Terpineol, Cineol und Pinen kann es in derselben Weise erhalten werden. Es bildet ein gut krystallisierendes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, besitzt also zwei Aethylenbindungen. Mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vereinigt es sich zu demselben Dihydrochlorid und Dihydrobromid, welche aus Dipenten erhalten werden können. Das Terpinolen lässt sich leicht zu anderen Terpenen invertieren, es findet sich daher in dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Terpineol nur in geringer Menge, stellt aber wahrscheinlich das erste Produkt der Wasserabspaltung aus Terpineol dar, welches bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure zum grössten Teil in Dipenten und Terpinen übergeht. In besserer Ausbeute erhält man das Terpinolen durch Kochen von Terpineol mit Oxalsäurelösung.

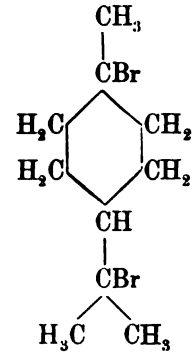
Zur Ermittelung der Konstitution des Terpinolens gelangte v. Baeyer[2]) auf Grund der folgenden Ueberlegungen: Die Ableitung der Formeln der Terpene von der des Cymols gestattet nur eine einzige tertiär-tertiäre Doppelbindung, d. h. eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, welche tertiär mit Kohlenstoff verbunden sind, und zwar ist dies die Doppelbindung zwischen dem vierten Kohlenstoffatom und der Isopropylgruppe:



[1]) Ann. Chem. 230, p. 254. — [2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27, p. 449.

Digitized by Google

Als allgemeines Kennzeichen der tertiär-tertiären Doppelbindung erkannte v. Baeyer ihre Fähigkeit, Nitrosylchlorid unter Bildung einer blauen, krystallinischen Verbindung zu addieren, welche sich nicht nur durch die Farbe von den bisher bekannten Nitrosochloriden unterscheidet, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten, indem sie beim Erwärmen mit Alkohol leicht in ihre Komponenten zerfällt. Ein Nitrosochlorid von denselben Eigenschaften entsteht aus dem Acetat eines Terpineols, das durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf ein Tribromid gebildet wird, welches Wallach durch Bromirung des Dipentendihydrobromids gewann [1]). Dem Dipentendihydrobromid muss, nachdem die Konstitution des Dipentens jetzt als fest-



gestellt gelten kann (S. 223), die Formel zukommen [2]).

Nun kann die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf gebromte Körper in vier verschiedenen Richtungen verlaufen [3]). Befinden sich die zwei Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, so werden sie der Molekel unter Bildung einer Doppelbindung entzogen, im anderen Falle wird das Brom entweder durch Wasserstoff ersetzt, oder es wird Bromwasserstoff abgespalten, oder aus dem Bromid wird ein Acetat gebildet. Wenn daher aus dem Dipententribromid das Acetat eines Terpineols, also einer ungesättigten Verbindung entsteht, so müssen sich wenigstens zwei Bromatome in benachbarter Stellung befinden, und es ergibt sich dann für das Tribromid die Wahl zwischen drei Formeln:

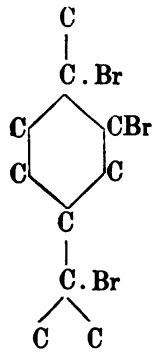
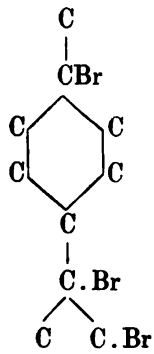
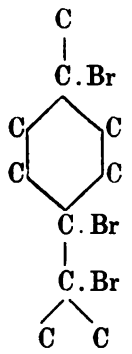
---

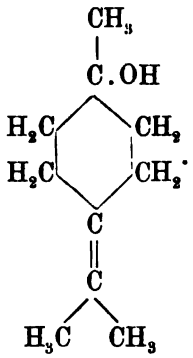
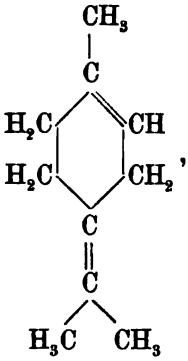
[1]) Ann. Chem. **264**, p. 24.

[2]) v. Baeyer ging bei der Bestimmung der Konstitution des Terpinolens von der Auffassung des Dipentens als $\Delta^{1,4}$ Dihydrocymol aus. Die oben zu Grunde gelegte neue Dipentenformel führt zu demselben Resultat.

[3]) Vergl. hiezu Wallach, Ann. Chem. **281**, p. 150.

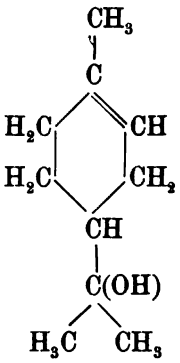
Digitized by Google

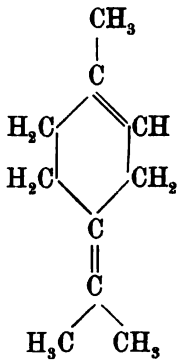
Da durch Entbromung nur aus einem Körper der dritten Formel eine Verbindung mit tertiär-tertiärer Doppelbindung entstehen kann, so muss dem Tribromid diese Formel zukommen. Das daraus entstehende neue Terpineol ist demnach:  . Durch Erhitzen mit Chinolin spaltet diese Verbindung Wasser ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, der mit dem aus Terpinhydrat erhaltenen Terpinolen identisch ist. Demnach ergibt sich für das Terpinolen die Formel:  , welche auch darin ihre Bestätigung findet, dass das Terpinolen als erstes Produkt des Wasseraustritts aus Terpineol zu betrachten ist. Es sind nämlich erfahrungsgemäss die

Digitized by Google

tertiär gebundenen Wasserstoffatome besonders geeignet, mit benachbarten Hydroxylgruppen auszutreten, so dass beim Wasseraustritt aus Terpineol immer zunächst ein Körper der obigen Formel entstehen wird[1]):



Terpineol



Terpinolen

Thujen (Tanaceten).

Im Thujaöl findet sich neben Fenchon ein anderes Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, welches Wallach[2]) Thujon genannt hat. Durch Erhitzen desselben mit Ammoniumformiat entsteht eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$, Thujonamin. Diese Reaktion, nach welcher mehrere Ketone der Terpenreihe in Basen umgewandelt worden sind, verläuft nach der Gleichung:

$$C_9H_{16}CO + 3HCOONH_4 = C_9H_{16}CH.NH.CHO + (COONH_4)_2 + 2H_2O.$$

Aus der gebildeten Formylverbindung wird die Base durch Verseifung gewonnen. Das Chlorhydrat des Thujanamins spaltet sich beim Erhitzen in Chlorammonium und ein Terpen, das Thujen, die Konstitution des Thujens hängt daher auf das engste mit der des Thujons zusammen.

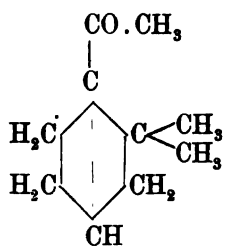
Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen Wallachs hatte Semmler[3]) aus dem ätherischen Oel des Rainfarns ein Keton $C_{10}H_{16}O$ isoliert und Tanaceton genannt, von dessen Oxim er durch Reduktion zu einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$, Tanacetylamin gelangte, deren Chlorhydrat

[1]) Ann. Chem. **291**, p. 360.
[2]) Ann. Chem. **272**, p. 101.
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **25**, p. 3343.

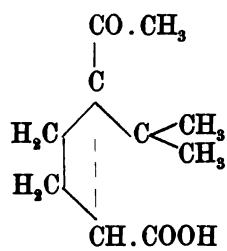
Digitized by Google

bei der trockenen Destillation ein Terpen, Tanaceten, lieferte. Wie Wallach gezeigt hat, sind diese Substanzen identisch mit den entsprechenden aus Thujaöl gewonnenen Verbindungen.

Aus dem Thujon kann man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Säuren erhalten, die α- und β-Thujaketonsäure, welche beide nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzt und als Ketonsäuren zu betrachten sind, da sie Oxime bilden und beim Erhitzen Kohlensäure abspalten unter Bildung eines Ketons $C_9H_{16}O$. Ferner enthalten sie zweifellos die Atomgruppe $CO.CH_3$, da Jod in alkalischer Lösung Jodoformbildung veranlasst. Die Formeln der Thujaketonsäuren können daher aufgelöst werden in: $C_7H_{12}<^{CO.CH_3}_{COOH}$, während das Thujaketon ein Methyl-Heptylenketon, $C_7H_{13}.CO.CH_3$, darstellt. Um das Verhalten des Thujons und die Bildung der Thujaketonsäure zu erklären, gab Semmler den beiden Verbindungen die Formeln:



Thujon

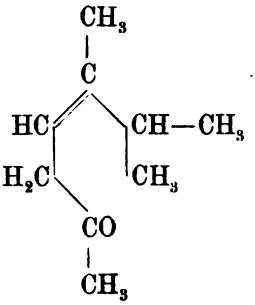


Thujaketonsäure

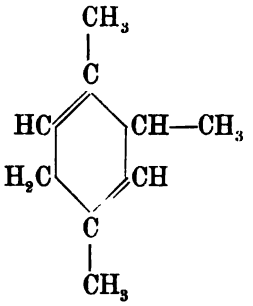
Dieselben liessen sich aber mit den Ergebnissen der weiteren Forschung nicht vereinbaren. Einen wichtigen Anhalt für die Beurteilung der Konstitution des Ketons liefert die Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} aus demselben durch Erhitzen mit Chlorzink. Wallach[1]) konnte diesen Kohlenwasserstoff mit Dihydropseudocumol identifizieren, was einen Rückschluss auf die Konstitution des Methylheptylenketons gestattet:

[1]) Ann. Chem. 275, p. 167.

Digitized by Google



Thujaketon
(Methylheptylenketon)



Dihydropseudocumol

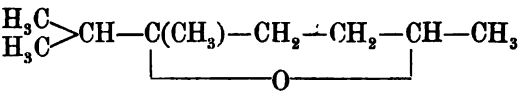
Die Eigenschaften des Ketons stimmen mit dieser Auffassung genügend überein, denn durch Reduktion entsteht aus demselben ein ungesättigter Alkohol $C_9H_{17}.OH$, welcher beim Erhitzen mit Chlorzink in eine isomere gesättigte Verbindung von den Eigenschaften eines Oxyds übergeht, was sich dadurch erklären würde, dass der Alkohol zunächst Wasser aufnimmt und dasselbe unter Bildung des Oxyds wieder abspaltet:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH-C(CH_3)=CH-CH_2-CH(OH)-CH_3 + H_2O =$$

Alkohol

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH-C(CH_3)OH-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$$

Hypothetisches Zwischenprodukt



Oxyd

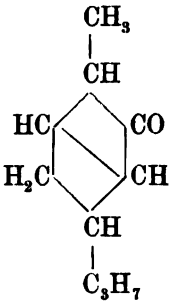
Aus der Formel des Tujaketons ergibt sich dann für die Thujaketonsäure die Konstitution: $CH_3.CO.CH_2.CH:C(CH(CH_3)_2).CH_2.COOH$.

Für die Stellung der einzelnen Atomgruppen im Thujon ist es ferner von Wichtigkeit, dass dasselbe durch Eisenchlorid leicht in Carvacrol übergeführt wird [1]), woraus folgt, dass sich die Methyl-, Carbonyl- und Isopropylgruppe in der gegenseitigen Stellung 1—2—4 befinden. Auch zum Carvon scheint das Thujon in naher Beziehung zu stehen, da sich in den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls ein

[1]) Ann. Chem. 286, p. 108.

Digitized by Google

Dihydrocarvon vorfindet[1]); auch scheint die von Semmler[2]) durch Erhitzen des Tanacetons erhaltene isomere Verbindung, die er Carvo-Tanaceton nennt, mit Dihydrocarvon identisch zu sein[3]). Auf Grund dieses Zusammenhangs zwischen Carvon und Thujon gab Semmler diesem nunmehr die Formel:



doch dürfte dieselbe infolge der Aenderungen der Anschauungen über die Konstitution des Carvons kaum noch haltbar sein. Auch hat Wallach[4]) gezeigt, dass das Thujon besonders leicht mit Ameisenester bei Gegenwart von Natrium unter Bildung von Oxymethylenthujon, $C_{10}H_{14}O:CH.OH$, reagiert. Nach den Untersuchungen Claisens[5]) kommt aber diese Reaktion nur denjenigen Ketonen zu, welche die Gruppe $CH_2.CO$ enthalten, was bei obiger Formel nicht der Fall ist.

Demnach stehen der Aufstellung einer Konstitutionsformel für das Thujon noch immer Schwierigkeiten entgegen, zu denen auch der eigentümliche Widerspruch gehört, der sich in seinem chemischen und physikalischen Verhalten zeigt.

Die physikalischen Eigenschaften des Thujons sprechen nämlich dafür, dass es eine gesättigte Verbindung ist, während sein chemisches Verhalten zeigt, dass es eine Aethylenbindung besitzt. So wird es von Kaliumpermanganat leicht angegriffen und die dabei entstehenden Thujaketonsäuren sind ebenfalls ungesättigt.

Auch für das Thujen kann daher zur Zeit eine Konstitutionsformel noch nicht gegeben werden. Bei der Aufstellung derselben ist auch zu beachten, dass das Thujen, welches nach seinen physikalischen Eigenschaften zwei Aethylenbindungen besitzt, in mancher Beziehung von allen andern Terpenen wesentlich abweicht. So gibt es im Gegensatze zu den isomeren Kohlenwasserstoffen in Eisessiglösung

[1]) Ann. Chem. 279, p. 384.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27, p. 895.
[3]) Ann. Chem. 279, p. 385.
[4]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 33.
[5]) Ann. Chem. 281, p. 33.

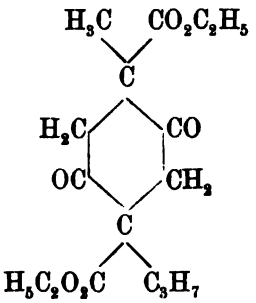
Digitized by Google

mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung. Nach Siedepunkt und spezifischem Gewicht steht es dem Phellandren am nächsten, ohne dass sich bisher nähere Beziehungen zwischen den beiden Terpenen herausgestellt hätten.

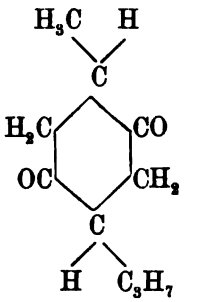
Dihydrocymol.

Den Terpenen mit zwei Aethylenbindungen ist ein Kohlenwasserstoff zuzuzählen, welcher von v. Baeyer[1]) auf synthetischem Wege gewonnen worden ist.

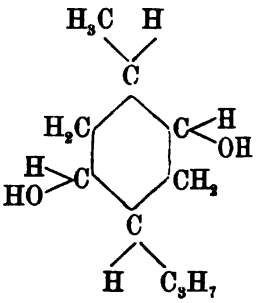
Analog der Darstellung des Chinits oder Hexahydro-Hydrochinons aus Succinylobernsteinsäureäther lassen sich aus alkylierten Succinylobernsteinsäureäthern die Homologen des Chinits gewinnen. So entsteht aus dem Methyl-Isopropyl-Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Methyl-Isopropyl-Diketohexamethylen, das zu Methyl-Isopropyl-Chinit reduziert werden kann.



Methyl-Isopropyl-Succinylobernsteinsäureäther

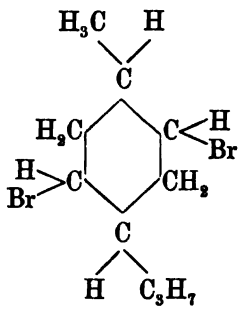


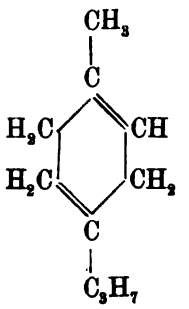
Methyl-Isopropyl-Diketohexamethylen



Methyl-Isopropyl-Chinit

Der Methyl-Isopropylchinit wird durch Bromwasserstoff in ein Dibromid übergeführt, welches beim Erwärmen mit Chinolin zwei Molekeln Bromwasserstoff abspaltet und Methyl-Isopropyl-Dihydrobenzol oder Dihydrocymol liefert:

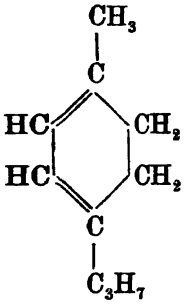




[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 26, p. 232.

Digitized by Google

Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 174° und besitzt alle Eigenschaften eines Terpens. Am meisten Aehnlichkeit zeigt er mit dem Terpinen, ohne aber mit ihm identisch zu sein. v. Baeyer nimmt übrigens an, dass die Lage der doppelten Bindungen des synthetischen Kohlenwasserstoffs nicht der obigen Formel entspricht, sondern dass bei der Entstehung zweier doppelten Bindungen gewissermassen eine Anziehung derselben aufeinander stattfindet, so dass die Verbindung



entsteht [1]).

Terpene mit offener Kohlenstoffkette.

Geranien.

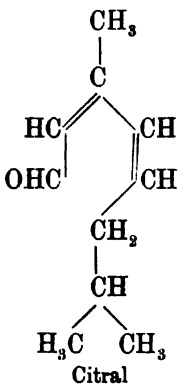
Auf Grund der zahlreichen Beziehungen, welche die Abkömmlinge der Terpene mit Derivaten des Benzols verknüpfen, galt es lange Zeit als ausgemacht, dass sowohl die Terpene, wie ihre sauerstoffhaltigen Derivate eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome besitzen. Im Jahre 1890 zeigte aber Semmler [2]), dass dem aus dem indischen Geraniumöl stammenden Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, welches Jacobsen [3]) schon früher als einen Alkohol erkannt hatte, keine cyklische Bindung zukommt.

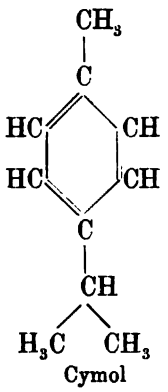
Sowohl die Additionsfähigkeit des Geraniols für Brom und Jod, als auch sein Lichtbrechungsvermögen weisen darauf hin, dass es zwei Aethylenbindungen besitzt, was bei einem Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ nur bei kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome möglich ist. Das Geraniol stellt demnach einen doppelt ungesättigten Alkohol der Fettreihe dar. Für die weitere Beurteilung seiner Konstitution kommt in Betracht, dass es bei der Oxydation mit

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27, p. 453.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1098.
[3]) Ann. Chem. 157, p. 232.

Digitized by Google

Kaliumpermanganat fast quantitativ in Isovaleriansäure übergeht und durch Chromsäure zu einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, Geranial, oxydiert wird. Das Geraniol stellt mithin einen primären Alkohol dar. Derselbe Aldehyd ist auch im Apfelsinenschalenöl und besonders reichlich im Citronenöl aufgefunden worden, weshalb er neuerdings meistens Citral genannt wird. Das Citral, welches ebenfalls zwei Aethylenbindungen besitzt, spaltet beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Wasser ab unter Bildung von Cymol. Sowohl dieser Uebergang, wie die Bildung der Isovaleriansäure deuten auf die Formel:


Citral


Cymol

Daraus folgt für das Geraniol selbst die Konstitution:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=CH-C(CH_3)=CH-CH_2OH.$$

Während aber beim Citral der Wasseraustritt unter Ringschliessung erfolgt, bleibt bei derselben Reaktion im Geraniol die offene Kohlenstoffkette erhalten. Dasselbe gibt nämlich, mit Kaliumbisulfat erhitzt, ein zwischen 172 und 176° siedendes Terpen, das Geranien, für welches das Lichtbrechungsvermögen drei Aethylenbindungen anzeigt, was mit der Formel $C_{10}H_{16}$ nur bei Annahme einer offenen Kohlenstoffkette vereinbar ist [1]).

Demnach ist das Geranien der erste Repräsentant der „olefinischen Terpene".

Dem Geraniol sehr nahe stehende olefinische Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ sind das Coriandrol [2]) aus Corianderöl, das Linalool [2]) aus

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 682.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 201.

Digitized by Google

Linaloëöl und das Rhodinol [1]) aus Rosenöl, welche im Gegensatz zum Geraniol sämtlich optisch aktiv sind. Alle diese Alkohole liefern, wie das Geraniol, bei vorsichtiger Oxydation Citral, es muss sich also die Kohlenstoffverkettung des Citrals in denselben wiederfinden. Da nun das Geraniol, wenn ihm die oben angegebene Formel zukommt, kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so ist anzunehmen, dass sich die isomeren optisch aktiven Verbindungen von demselben durch andere Lage der Aethylenbindungen unterscheiden, wodurch sich die Formeln:

$$CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH.CH:CH.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2OH$$

oder

$$CH_2:\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}.CH_2.CH:CH.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.OH$$

ergeben würden.

Es sind indessen die für die Abkömmlinge des Geraniols angegebenen Formeln, obgleich dieselben durch den glatten Uebergang des Citrals in Cymol fest begründet schienen, von Tiemann und Semmler [2]) auf Grund des Zusammenhangs dieser Verbindungen mit einem Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, welches sich häufig neben Citral, Linalool und Geraniol in ätherischen Oelen findet, neuerdings modifiziert worden. In dasselbe Methylheptenon kann das Citral durch oxydierende Agentien übergeführt werden; wenn daher dem Citral die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt, so ist für das Methylheptenon die Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$$

zu erwarten.

Eine so zusammengesetzte Verbindung muss sich aber durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton gewinnen lassen:

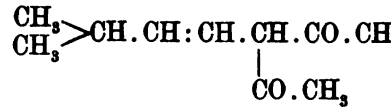
$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.CHO + CH_3.CO.CH_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Die hierbei entstehende Verbindung ist aber von dem natürlichen

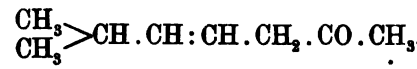
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 4209.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 2126.

Digitized by Google

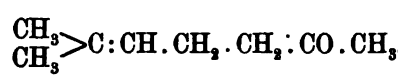
Methylheptenon gänzlich verschieden, ebenso wie das aus dem Kondensationsprodukt von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton:



durch Abspaltung der Acetylgruppe entstehende Methylheptenon:

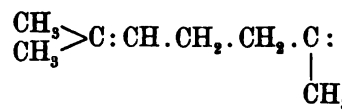


Demnach bleibt für das natürliche Methylheptenon nur noch die Formel:

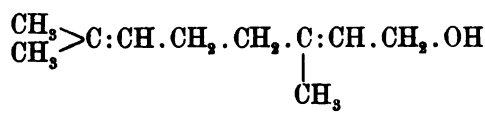


welche ihre Bestätigung dadurch findet, dass diese Verbindung durch Kaliumpermanganat zu Aceton und Lävulinsäure oxydiert wird.

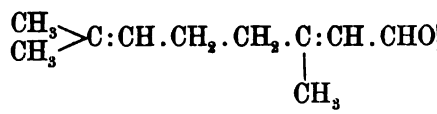
Auch das Geraniol kann in derselben Weise abgebaut werden, wobei neben Aceton und Lävulinsäure Oxalsäure gebildet wird, mithin enthält auch das Geraniol den Atomkomplex



und da es ein optisch inaktiver, primärer Alkohol ist, so ergibt sich für dasselbe die Formel:



Die damit ermittelte neue Formel des Citrals:



erklärt allerdings nicht in so einfacher Weise, wie die frühere, den Uebergang dieser Verbindung in Cymol, indessen sind Verschiebungen der doppelten Bindungen unter dem Einfluss saurer Agentien bei den Terpenderivaten häufige Erscheinungen.

Welche Konstitution dem Geranien, das durch Wasseraustritt

Digitized by Google

aus dem Geraniol entsteht, zuzuerteilen ist, ist experimentell noch nicht sicher gestellt. Kohlenwasserstoffe von ähnlichen Eigenschaften hat Semmler[1]) auch aus Coriandrol und Linalool erhalten, doch steht die nähere Charakterisierung derselben noch aus.

Ein anderes olefinisches Terpen ist von Power und Kleber[2]) aus dem Bayöl isoliert und unter dem Namen Myrcen beschrieben worden.

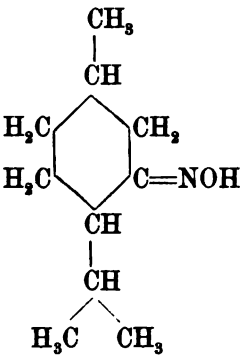
Die Untersuchung der olefinischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen der Terpenreihe scheint geeignet zu sein, einiges Licht auf die Frage nach der Bildungsweise der Terpene im pflanzlichen Organismus zu werfen. Vermutlich spielt hierbei die Aldehydkondensation die entscheidende Rolle, indem zunächst durch Kondensation einfach konstituierter Aldehyde ungesättigte Verbindungen von höherem Molekulargewicht entstehen, welche dann unter Wasseraustritt und Ringschliessung die cyklischen Terpene bilden. Von grossem Wert für eine solche Auffassung ist die Untersuchung von Bertram und Walbaum[3]), welche zeigten, dass das olefinische Linalool bei Gegenwart von Ameisensäure schon bei einer Temperatur von 30° in Terpinen und Dipenten übergeführt wird.

Die umgekehrte Reaktion, die Ueberführung cyklischer Terpenderivate in ungesättigte, sauerstoffhaltige, aliphatische Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt ist von Wallach[4]) ausgeführt worden und gewinnt dadurch ein ganz besonderes Interesse, dass die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen der Fettreihe zu einigen Substanzen in nächster Beziehung stehen, welche den Wohlgeruch der ätherischen Oele bedingen. Der Uebergang der cyklischen Atomverkettung in die aliphatische findet bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Ketoxime der Terpenreihe statt, wobei zunächst ein aliphatisches Nitril entsteht, welches bei der Reduktion eine Base liefert, die sich mit salpetriger Säure zu einem primären Alkohol umsetzt. Am eingehendsten untersucht sind diese Verhältnisse beim Menthon, $C_{10}H_{18}O$, dem Oxydationsprodukt des Menthols oder Menthakampfers, $C_{10}H_{19}OH$, und zwar hat Wallach die Uebergänge durch folgende Formeln verdeutlicht:

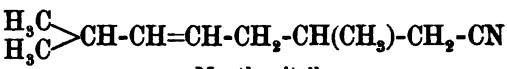
---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 684.
[2]) Pharm. Rundschau, New-York 1895, Nr. 13.
[3]) Journ. f. pr. Chem., N. F., 45, p. 601.
[4]) Ann. Chem. 278, p. 302.

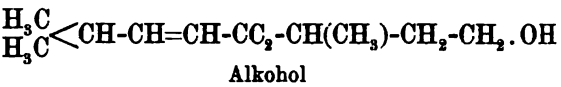
Digitized by Google



Menthonoxim

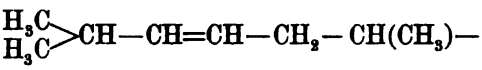


Menthonitril



Alkohol

Sowohl der Alkohol, wie der ihm entsprechende Aldehyd:



welcher ebenfalls starken Wohlgeruch zeigt, stehen in der Zusammensetzung den oben beschriebenen natürlichen Verbindungen ausserordentlich nahe, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass mit ihrer Darstellung der Weg zur künstlichen Bereitung der aromatischen Bestandteile einiger ätherischen Oele gewiesen worden ist.

Polyterpene.

Sowohl das Isopren, wie auch die eigentlichen Terpene polymerisieren sich bei höherer Temperatur zu Verbindungen der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ u. s. w., die sich auch in ätherischen Oelen und Harzen vorfinden. Die Schwierigkeiten, welche die Polyterpene einer näheren Untersuchung entgegensetzen, sind bedeutend grösser, als diejenigen, welche bei den Terpenen selbst zu überwinden sind. Sie sind daher zur Zeit noch wenig erforscht, so dass sich über ihre Konstitution nur Vermutungen aufstellen lassen.

Am häufigsten von allen Polyterpenen kommen in ätherischen Oelen die Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, vor, welche dicke, leicht verharzende Flüssigkeiten darstellen, deren Siedepunkte innerhalb der Grenzen 250 bis 280° liegen. Nach den Untersuchungen Wallachs[1]) kann man auch bei den Sesquiterpenen, wie bei den Terpenen, solche mit einer und mit zwei Aethylenbindungen unterscheiden. Das bekannteste Sesquiterpen mit zwei Aethylenbindungen ist die verbreitete links-

[1]) Ann. Chem. 271, p. 285.

Digitized by Google

drehende Verbindung, welche im Cubebenöl, Sadebaumöl, Oleum Cadinum (dem Destillationsprodukt des Holzes von Juniperusarten), Betelöl, Kampferöl, Galbanumöl, Patchouliöl, Wacholderbeeröl, Cotorindenöl, Olibanumöl und in der Asa foetida gefunden wurde und unter dem Namen Cadinen bekannt ist. Dasselbe ist eine bei 274 bis 275° siedende Flüssigkeit und bildet mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff schön krystallisierende Additionsprodukte.

Im Nelkenöl findet sich ein bei 250 bis 260° siedendes Sesquiterpen, das Caryophyllen, welches beim Erhitzen seiner essigsauren Lösung mit Schwefelsäure eine Verbindung $C_{15}H_{26}O$, Caryophyllenhydrat, von den Eigenschaften eines Alkohols bildet. Derselbe Alkohol ist auch im Copaivaöl aufgefunden worden. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf denselben wird nicht Caryophyllen zurückgebildet, sondern es entsteht ein neues Sesquiterpen, das Cloven, welches nur eine Aethylenbindung enthält, während sich die Anzahl derselben beim Caryophyllen noch nicht hat feststellen lassen, da dasselbe nur flüssige Additionsprodukte liefert.

Einen anderen Alkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$ stellt der Patchoulikampfer (Patchoulialkohol) dar, der durch wasserentziehende Mittel in ein Sesquiterpen, das Patchoulen, übergeführt wird, und zwar geschieht diese Wasserabspaltung unter genau denselben Bedingungen, wie der Uebergang von Terpineol in ein Terpen, also schon beim Kochen mit verdünnten Säuren.

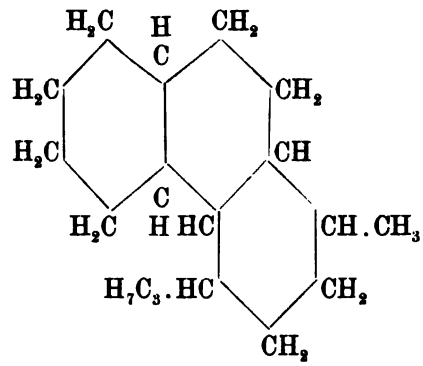
Auch im Champacaholz und im Guajacholz[1]) findet sich ein Alkohol derselben Zusammensetzung, der, mit Chlorzink erhitzt, ein blaugefärbtes Sesquiterpen liefert. Doch beruht die blaue Farbe wahrscheinlich auf einem geringem Gehalt an einem sauerstoffhaltigen Körper, da der Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit Natrium entfärbt wird.

Die höher molekularen Polyterpene sind noch weniger charakterisiert, wie die Sesquiterpene. Sie entstehen beim Behandeln der ätherischen Oele mit starken Säuren oder bei starkem Erhitzen der Terpene und stellen entweder klebrige Oele oder harzartige Massen dar. Zwei gut krystallisierende Triterpene sind das α- und β-Amyrilen, welche von Vesterberg[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die, aus dem Elemiharz isolierten Alkohole $C_{30}H_{49}.OH$, α- und β-Amyrin, dargestellt worden sind.

[1]) Ann. Chem. 279, p. 395.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 20, p. 1242.

Digitized by Google

Besser charakterisiert als die Polyterpene ist eine Substanz, welche nach Zusammensetzung und Herkunft zu denselben in naher Beziehung steht. Im Torfe fossiler Fichten findet sich ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}$, Fichtelit, der nach den Untersuchungen Bambergers[1]) als ein hydriertes Reten zu betrachten ist, und da die Konstitution des Retens als Methyl-Isopropyl-Phenanthren feststeht, so ergibt sich für den Fichtelit die Formel:



[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **22**, p. 635 u. 3361.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Erster Band.

Mit 191 Abbildungen.

gr. 8.

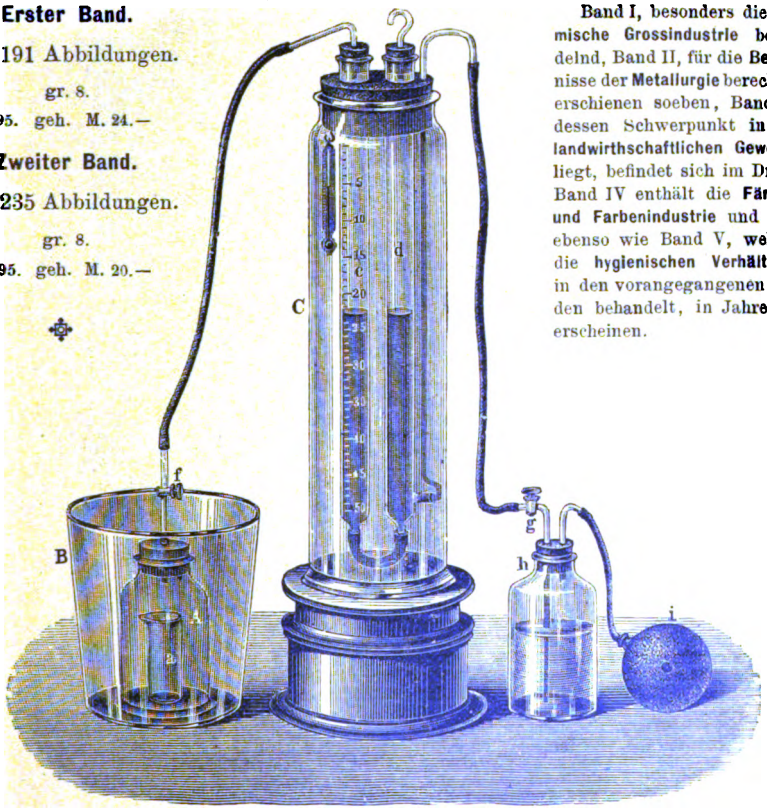
1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.

Mit 235 Abbildungen.

gr. 8.

1895. geh. M. 20.—

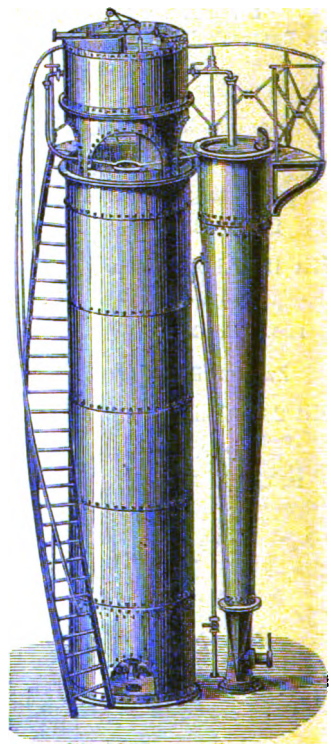


Band I, besonders die **chemische Grossindustrie behandelnd**, Band II, für die **Bedürfnisse der Metallurgie berechnet**, erschienen soeben, Band III, dessen Schwerpunkt **in den landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, befindet sich im **Druck**, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie und wird** ebenso wie Band V, **welcher** die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen **Bänden** behandelt, in **Jahresfrist** erscheinen.

Die **„Chemiker-Zeitung" 1895 Nr. 40** äussert sich über **Band I** wie folgt: **Das** vorliegende **Handbuch nimmt eine Mittelstellung** ein zwischen den kleineren Lehrbüchern und den grösseren **vielbändigen Werken** der chemischen Technologie und soll demgemäss sowohl vorgeschrittenen **Studirenden, als auch dem Praktiker** zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. Der Herausgeber **ist in diesem Werke im Allgemeinen** von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er **in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie"** eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel **eine möglichst selbstständige**, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Digitized by Google

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fachmännern, die zum grossen Theile in der Praxis stehen, war es möglich, ein wirklich praktisches Werk zu schaffen. Wenn auch nicht alle Capitel unter einander gleichwerthig sind, denn der eine der Mitarbeiter hat sich einer grösseren Ausführlichkeit befleissigt, als der andere, so ist doch in dem Handbuche, dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk von unverkennbar praktischem Werthe dargeboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Die einzelnen Gegenstände sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige geschichtliche Notizen gegeben werden, hierauf folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über ihr Vorkommen und die Methoden zu deren Untersuchung. Die technischen Operationen, die Apparate, besondere Vorsichtsmassregeln finden eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bildlich dargestellt, die Eigenschaften der Producte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind im Allgemeinen ausführlich beschrieben, auch sind die wirthschaftlichen, sowie die statistischen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige nach Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue werthvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesammtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.



Die **„Chemiker-Zeitung" 1895, Nr. 61**, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie" haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capitel findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesammtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesammtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirthschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermaassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbändige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik, welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capitel sind geschichtliche Notizen über die Entwickelung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirthschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen. **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1895.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *6. Heft.

Die Einführung

Einheitlicher Analysenmethoden

von

Hanns Freiherr von Jüptner.

(Dem Iron and Steel Institute vorgelegt bei dessen Frühjahrs-Meeting am 8. Mai 1896.)

MIT 2 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterricht

von

Dr. G. Bodländer.

Zwei Bände.

Erster Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. 12 Mark.

Die Unschädlichmachung

der

Abwasser in Württemberg

von

Hofrath **Dr. H. Spindler**

Docent an der technischen Hochschule in Stuttgart.

8. 1896. geh. 5 Mark.

Digitized by Google

Die Einführung einheitlicher Analysen-Methoden.

Von

Hanns Freiherr von Jüptner.

(Dem Iron and Steel Institute vorgelegt bei dessen Frühjahrs-Meeting am 8. Mai 1896.)

Mit 2 Abbildungen.

Einer ehrenden Einladung des Iron and Steel Institute folgend, erlaube ich mir, ein Referat über die Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Analysen von Eisen und Stahl zu liefern.

Vor allem möchte ich betonen, dass der Ausdruck „Einführung einheitlicher Analysenmethoden" streng genommen nur ein Schlagwort ist, und dass es vielleicht richtiger wäre von einer „Vereinheitlichung der Analysen*resultate*" zu sprechen. Stellen wir uns nämlich auf den allgemeinsten Standpunkt, so können wir sagen, dass es uns nur darauf ankommt, zu erreichen, dass die von verschiedenen Seiten durchgeführten Analysen einer und derselben Probe gut *übereinstimmende* (und zwar natürlich auch möglichst *richtige*) Resultate liefern, und dass es uns von vornherein ziemlich gleichgiltig sein kann, ob dieser Zweck durch die Benützung gleicher Methoden, oder auf irgend einem andern Wege erreicht wird. Ja es sind sogar gegen die Einführung allgemein anzuwendender Standardmethoden manche gar nicht unbegründete Einwürfe erhoben worden.

Dass dieses, unser Endziel, heute in vielen Fällen noch nicht erreicht wurde, ist allbekannt. Trotzdem will ich es wagen, einige Beispiele von Analysendifferenzen anzuführen, die deshalb nicht ohne Interesse sein dürften, weil die fraglichen Analysen nicht von Anfängern, sondern von geübten, ja sogar renommierten Analytikern ausgeführt wurden.

Digitized by Google

Eine Hartgusswalze[1]) wurde von zwei Laboratorien (A) und (B) untersucht, und, da hiebei ganz unglaubliche Differenzen erhalten wurden, mir eine Schiedsanalyse (C) übertragen. Die Resultate waren folgende:

	A	B	C
Kohlenstoff	3,50 %	2,785 %	2,767 %
Silicium	1,30 „	0,668 „	0,677 „
Mangan	2,40 „	Spur	0,050 „

In einer und derselben Stahlprobe fanden zwei Laboratorien:

	A	B
Phosphor	0,11 %	0,0870 %
Arsen	keine Spur	0,0387 „
Summe . .	0,11 %	0,1257 %

Ein und dasselbe Laboratorium fand in der gleichen Roheisenprobe, die zweimal unter verschiedener Bezeichnung zur Analyse eingesendet worden war:

	A	B
Gebundener Kohlenstoff .	0,91 %	0,617 %
Graphit	2,67 „	3,033 „
Gesamtkohlenstoff . . .	3,58 %	3,650 %
Silicium	2,65 „	1,179 „
Mangan	0,088 „	0,105 „
Phosphor	0,355 „	0,394 „

Seither wurden mir von Herrn Prof. L. v. Tetmajer die nachfolgenden interessanten Parallelanalysen an gebrochenen Gusseisenrohren freundlichst mitgeteilt. Die mit A bezeichneten Analysen wurden im chemischen Laboratorium der eidgenössischen Festigkeitsanstalt in Zürich, die mit B bezeichneten in einem staatlichen Laboratorium eines anderen Landes, das sich sehr viel mit Eisenanalysen beschäftigt, an denselben Spänen ausgeführt.

Gusseisensorte	I		II		III		IV		V	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Silicium	1,334	0,380	1,691	0,840	2,418	0,660	1,640	0,520	2,394	0,580
Phosphor	1,470	1,140	1,103	1,210	1,717	1,380	1,096	0,930	1,725	0,130
Mangan	0,346	0,420	0,601	0,430	0,364	0,670	0,373	0,520	0,437	0,730
Gesamtkohlenstoff . . .	3,465	3,490	3,588	3,470	3,294	3,300	3,651	3,450	3,200	3,190
Graphit	2,648	3,050	2,678	3,120	2,536	2,970	2,503	2,970	2,600	2,850
Gebundener Kohlenstoff .	0,781	0,440	0,910	0,350	0,758	0,330	1,128	0,480	0,600	0,340
Schwefel	0,058	0,060	0,077	0,070	0,052	0,030	0,035	0,050	0,065	0,050
Schlacke	—	2,410	—	2,800	—	4,450	—	2,820	—	4,760

[1]) Jüptner, Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium, 1895, 1, p. 3.

Digitized by Google

Allerdings kommen glücklicherweise solche enorme Differenzen nur selten vor; aber dass sie überhaupt auftreten können, gibt unzweifelhaft zu denken und macht es uns zur dringenden Pflicht, eine Abhilfe anzustreben.

Ja, selbst trotz sorgfältigster und mehrfacher Ausführung der Analysen machen sich mitunter noch Differenzen bemerklich, die unter Umständen erheblich genug sein können. Als Beispiel dafür diene die folgende Tabelle, in welcher sich die Resultate zusammengestellt finden, welche sich bei den von einem englischen, einem schwedischen und einem amerikanischen Komitee durchgeführten Untersuchungen von vier Leitproben ergaben; dieselben sind von J. W. Langley[1]) veröffentlicht worden.

Leitprobe	Bestandteile	Englischer	Schwedischer	Amerikanischer	Maximaldifferenz
		Ausschuss			
I.	Kohlenstoff	1,414	1,450	1,440	0,036
	Silicium	0,263	0,257	0,270	0,013
	Schwefel	0,006	0,008	0,004	0,004
	Phosphor	0,018	0,022	0,016	0,006
	Mangan	0,259	0,282	0,254	0,028
II.	Kohlenstoff	0,816	0,840	0,807	0,033
	Silicium	0,191	0,185	0,207	0,017
	Schwefel	0,007	0,004	0,004	0,003
	Phosphor	0,014	0,015	0,010	0,005
	Mangan	0,141	0,145	0,124	0,021
III.	Kohlenstoff	0,476	0,500	0,452	0,048
	Silicium	0,141	0,150	0,152	0,011
	Schwefel	0,008	0,006	0,004	0,004
	Phosphor	0,021	0,021	0,015	0,006
	Mangan	0,145	0,170	0,140	0,030
IV.	Kohlenstoff	0,151	0,170	0,160	0,019
	Silicium	0,008	0,015	0,015	0,007
	Schwefel	0,039	0,048	0,038	0,010
	Phosphor	0,078	0,102	0,088	0,024
	Mangan	0,130	0,130	0,098	0,032

Die Untersuchung der fünften Leitprobe durch das englische Komitee ergab:

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 1893, p. 448.

Digitized by Google

Bestandteile	G. S. Packer	J. Pattinson	E. Riley	J. E. Stead	Maximaldifferenz
Gebundener Kohlenstoff .	0,055 [1])	0,034	0,036	0,035	0,021
Silicium	0,006	0,005	Spur	0,008	0,008
Schwefel	0,030	0,030	0,023	0,036	0,013
Phosphor	0,040	0,041	0,041	0,042	0,002
Mangan	0,275	0,310	0,258	0,317	0,059
Kupfer	—	—	0,025	—	—

Die Untersuchung der ersten vier Leitproben durch die einzelnen Analytiker der englischen Kommission ergab folgende Resultate:

Leitprobe	Bestandteile	W. Jenkins	G. S. Packer	J. Pattinson	E. Riley	J. E. Stead	Maxim.-Differ.
I.	Kohlenstoff . . .	1,43	1,44	1,393	1,387	1,419	0,053
	Silicium	0,260	0.28	0,271	0,250	0,252	0,030
	Schwefel	0,010	Spur	Spur	0,004	0,007	0,010
	Phosphor	0,02	0,017	0,019	0,017	0,016	0,004
	Mangan	0,26	0,267	0,263	0,278	0,229	0,049
II.	Kohlenstoff . . .	0,82	0,85	0,802	0,811	0,796	0,054
	Silicium	0,200	0,194	0,182	0,192	0,186	0,018
	Schwefel	0,008	Spur	0,007	0,007	0,007	0,008
	Phosphor	0,02	0,012	0,012	0,012	0,012	0,008
	Mangan	0,14	0,144	0,145	0,140	0,137	0,008
III.	Kohlenstoff . . .	0,55	0,46	0,461	0,456	0,455	0,095
	Silicium	0,144	0,14	0,140	0,153	0,130	0,023
	Schwefel	0,015	Spur	Spur	Spur	0,008	0,015
	Phosphor	0,02	0,022	0,022	0,016	0,024	0,008
	Mangan	0,13	0,130	0,158	0,144	0,161	0,031
IV.	Kohlenstoff . . .	0,165	0,146	0,142	0,147	0,154	0,013
	Silicium	0,008	0,008	0,009	0,008	0,009	0,001
	Schwefel	0,040	0,036	0,040	0,041	0,040	0,005
	Phosphor	0,08	0,08	0,075	0,081	0,075	0,006
	Mangan	0,13	0,130	0,130	0,124	0,137	0,013

Das amerikanische Komitee veröffentlichte [2]) folgende Resultate von Phosphorbestimmungen in einer Serie von Stahlproben:

[1]) Der hohe Kohlenstoffgehalt Packers wird darauf zurückgeführt, dass die Bestimmung im Laboratorium der Herren J. Brown & Co., Sheffield, also im Zentrum eines grossen Werkes ausgeführt wurde, mithin in einer Atmosphäre, in welcher stets Staub aufgewirbelt war, so dass es bei der grössten Vorsicht nicht möglich war, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Dieser Umstand beweist gleichzeitig die grosse Wichtigkeit, welche der Erfüllung einer später zu besprechenden Bedingung (günstige Lage des Laboratoriums) zukommt.

[2]) Proc. of the Am. Soc. of Civ. Eng. **21**, p. 59—67.

Digitized by Google

Analytiker	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Anmerkung
W. Barba	0,041	0,015	0,095	0,091	0,041	Probe Nr. 3 enthielt beträchtliche Mengen Arsen
A. A. Blair . . .	0,040	0,016	0,098	0,091	0,041	
T. M. Drown . . .	0,042	0,016	0,104	0,090	0,042	
C. B. Dudley . . .	0,040	0,016	0,099	0,097	0,039	
P. W. Shimer . .	0,041	0,017	0,098	0,096	0,039	
Maximaldifferenz .	0,002	0,002	0,009	0,007	0,003	

Die hier auftretenden Analysendifferenzen sind wohl ganz unvergleichlich kleiner, als die in den früher erwähnten Beispielen und für manche technische Zwecke zu vernachlässigen. Sie sind aber immerhin noch erheblich genug, um nicht nur bei rein wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in vielen Fällen der Praxis sich störend bemerkbar zu machen! Diese Analysen sind aber — was nicht vergessen werden darf — die sorgfältigen Arbeiten besonderer Ausschüsse, und nicht die Durchschnittsleistungen vielbeschäftigter Hüttenlaboratorien, von welchen schon wegen ihrer Ueberbürdung mit Arbeiten, die fast alle in kürzester Zeit erledigt werden sollen, gleich sorgfältige Analysen wohl nicht verlangt werden können.

Mit dem eben Gesagten soll dem Werte der Hüttenlaboratorien durchaus nicht nahe getreten werden. Im Gegenteile möchte ich die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt lenken, um zu zeigen, dass gerade diese Laboratorien, die ja heute unter dem Drucke dringender Notwendigkeit ganz unglaubliche Analysenmengen zu bewältigen haben und überdies häufig genötigt sind, weit mehr, als den dort beschäftigten Chemikern lieb ist, der Laborantenarbeit zu überlassen, mehr und Besseres leisten, als unter diesen Umständen von ihnen billig erwartet werden kann.

Wie sehr aber selbst kleine Analysendifferenzen, die leider keineswegs zu den Seltenheiten gehören, nicht allein bei rein wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in vielen Fällen der Praxis sich unliebsam bemerkbar machen können, möge kurz angedeutet werden.

Wird beispielsweise von dem Abnehmer eine gewisse Zusammensetzung, resp. werden von demselben gewisse Grenzwerte im Gehalte an einzelnen Stoffen als Uebernahmsbedingung vorgeschrieben, so ist es klar, dass schon sehr geringe Abweichungen in den Analysenresultaten von unangenehmen Folgen begleitet sein können. Ein mir zur Kenntnis gekommener Fall wird dies erhärten. In einer Maschinenfabrik waren Kessel bestellt und für die hiebei zu verwendenden Bleche ein unüberschreitbarer Maximal-Schwefelgehalt von

Digitized by Google

0,020 % fixiert worden. Die Bleche waren von einem Eisenwerk geliefert, und darin vom Produzenten 0,014 % Schwefel gefunden worden. Da der Liefertermin ein sehr kurzer war, sah sich die Maschinenfabrik genötigt, die gelieferten Bleche auf Grund dieser Bestimmung zu verarbeiten, ohne die vom Besteller angeordnete Gegenanalyse abwarten zu können. Die Kessel waren bereits im Betriebe, als die zweite Analyse eintraf; aber diese ergab — 0,034 % Schwefel!

Solche Beispiele, deren sich noch manche anführen liessen, zeigen deutlich, dass dringend etwas geschehen muss, um den beregten Uebelständen zu begegnen, und dass es von grosser Wichtigkeit ist, der Resultate, welche die chemische Analyse liefert, vollkommen sicher zu sein. Der Erfolg wird lehren — und darauf möge schon hier hingewiesen werden — dass sich hieraus noch ganz andere Vorteile ergeben werden, als auf den ersten Blick zu erwarten ist. Wäre beispielsweise sichergestellt, dass die Fehlergrenze der Schwefelbestimmung — sagen wir $\pm$ 0,005 % betrage, so ist es klar, dass die betreffende Hütte, um den gestellten Anforderungen mit Sicherheit zu genügen, nur solche Bleche liefern dürfte, deren Schwefelgehalt nicht höher als mit 0,010 % gefunden worden. Da aber wohl kein Eisenwerk der Welt im stande sein wird, ein Material mit so niederem Schwefelgehalte current zu erzeugen, so wäre die nächste Folge, dass sich der Abnehmer genötigt sehen würde, mit der aufgegebenen Schwefelgrenze entsprechend nach aufwärts zu rücken. In welcher Weise die zur Lösung unserer Aufgabe erforderlichen Studien gerade in dieser Richtung noch weiter von praktischem Nutzen sein können und sein werden, soll später gezeigt werden.

Die Notwendigkeit, etwas zu thun, um einheitliche, das ist gut übereinstimmende Analysenresultate zu erzielen, wurde schon lange erkannt, und dem zufolge machten sich schon seit einer Reihe von Jahren Bestrebungen in dieser Richtung geltend.

So bildete sich, auf Anregung von Mr. Dudley in Altoona, Pennsylvania, zu diesem Zwecke ein amerikanischer Ausschuss, dem die Herren Metcalf, Rodd und Hunt aus Pittsburg, Barba und Blair aus Philadelphia, Drown aus Boston und Shimer aus Easton angehören, dessen Vorsitzender Herr John W. Langley ist, und der seit der Weltausstellung in Chicago gemeinsam mit einem englischen und einem schwedischen Ausschusse vorgeht. Ersterer übertrug die Analysen der Leitproben an die Herren A. H. Allen in Sheffield, W. Jenkins in Dowlais, G. S. Packer in Glasgow, J. Pattinson in Newcastle-on-Tyne, E. Riley in London, J. E.

Digitized by Google

Stead in London und an die Royal School of Mines, gleichfalls in London. Die Berichte der Kommission wurden der British Association vorgelegt in den Jahren 1889, 1890, 1891, 1892 und 1893. — Die schwedische Kommission besteht aus den Herren Dr. A. Tamm, Prof. C. G. Särnström, Dr. P. E. Oeberg, Prof. O. Petterson und Direktor R. Åkermann als Vorsitzendem. — So ist in Deutschland, ganz besonders unter dem Einflusse des kürzlich verstorbenen Dr. v. Reis zu gleichen Zwecken eine Kommission ins Leben getreten, zu welcher ausser dem Genannten, Wolf in Dortmund, Glebsattel in Oberhausen, Corleis, Gerstner und Salomon in Essen und Becker in Rotheerde bei Aachen gehören. Aber auch einzelne hervorragende Chemiker sind seit einer Reihe von Jahren im gleichen Sinne thätig, und es werden diese Bestrebungen von Seite der Fachvereine durch Preisausschreibungen unterstützt.

In gleicher Weise findet sich das Streben in der Litteratur dadurch gekennzeichnet, dass in den neueren grösseren Werken (Blair, Wedding etc.) immer mehr das Bestreben hervortritt, vergleichende Kritiken der verschiedensten Methoden zu liefern, resp. die denselben anhaftenden Fehlerquellen immer eingehender zu berücksichtigen.

Auch ich habe mich schon seit einer Reihe von Jahren mit dieser Frage beschäftigt und will in dieser Richtung hier nur auf einen Aufsatz in der Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 („Genauigkeit der chemischen Analyse"), sowie auf die beiden grösseren Werke: „Praktisches Handbuch für Eisenhütten-Chemiker" (1885) und „Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium in den letzten 10 Jahren" (1895 bis 1896) hinweisen, in welchen nicht nur die Ursachen von Analysendifferenzen im Zusammenhange besprochen sind, sondern auch besonderer Wert auf die Kritik der einzelnen Methoden gelegt wurde.

Am fünften internationalen Kongresse der Festigkeitstechniker, September 1895, in Zürich, wurde von Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. H. Wedding in Berlin und dem Referenten, gestützt auf zwei von uns hierüber gehaltene Vorträge, der Antrag zur Einsetzung einer internationalen Kommission, welche mit der Lösung dieser Aufgabe zu betrauen wäre, gestellt, und von der Konferenz angenommen.

Wenden wir uns nun zu unserer Aufgabe selbst, so ist es klar, dass ihrer Lösung eine genaue Erkenntnis der Ursachen vorangehen muss, welche Analysendifferenzen bedingen, dass wir also zunächst die Fehlerquellen der chemischen Analyse zu würdigen haben.

Es sind, ganz allgemein betrachtet, die folgenden:

Digitized by Google

1. Grobe Analysenfehler, 2. unreine Reagentien, 3. Fehler der Apparate etc., 4. Fehler der Operationen, 5. Fehler der analytischen Methoden, 6. persönliche Fehler, 7. Fehler, welche durch Differenzen in den, der Analysenberechnung zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen verursacht werden, und 8. Ungleichheit des Probenmateriales.

Möge es mir gestattet sein, auf diese einzelnen Fehlerkategorieen ein wenig näher einzugehen.

1. Grobe Analysenfehler (wozu auch Probenverwechselungen, Rechenfehler etc. gehören) sollten allerdings nicht vorkommen. Ihr Auftreten ist zurückzuführen auf Unkenntnis, Ungeschicklichkeit oder Unaufmerksamkeit der Analytiker, auf mangelhafte Einrichtung der Laboratorien und auf Arbeitsüberbürdung.

Was hiergegen geschehen kann und geschehen muss, ist naheliegend: Verwendung tüchtiger Analytiker, thunlichste Verringerung der Laborantenarbeit, zweckmässige Lage und Einrichtung der Laboratorien und Vermeidung jeder Ueberbürdung. Immerhin dürfte es am Platze sein, auch auf diese Punkte näher einzugehen, da hin und wieder gerade in dieser Richtung arg gesündigt wird.

Gerade die Stahlanalyse gehört anerkanntermassen zu den schwierigsten und heikelsten Teilen der chemischen Analyse und sollte daher nur tüchtigen und bewährten Analytikern übertragen werden. Ueberdies ist ja auch die Aufgabe des Eisenhüttenchemikers keineswegs nur die, nach bekannten Rezepten — wie nach einem Kochbuche — seine Analysen abzuwickeln. Nicht nur erhält derselbe häufig Aufgaben zu lösen, bei welchen ihn die bekannten Methoden im Stiche lassen, sondern es ist unter allen Umständen seine Aufgabe, ja seine Pflicht, die in der Litteratur neu auftauchenden Methoden möglichst eingehend zu studieren. Hierdurch wird sowohl seine Kenntnis erweitert, als auch die Möglichkeit geschaffen, zweckmässigere neue Methoden zur Verwendung zu bringen und sich darüber Rechenschaft zu geben, welche Differenzen durch Anwendung anderer Methoden gegenüber der von ihm benützten entstehen können; aber er kommt auch in die Lage, neu auftauchende Methoden, die in ihrer ursprünglichen Form weniger empfehlenswert erscheinen, so umzugestalten, dass sie mit erheblichem Vorteile zur praktischen Anwendung gelangen können. Wer nicht im stande ist, die eingehende, gründliche Prüfung einer analytischen Methode durchzuführen, der ist als Chemiker in einem Eisenhüttenlaboratorium nicht brauchbar.

Ueberhaupt ist die analytische Chemie an und für sich, und

Digitized by Google

nicht zum mindesten der auf die Untersuchung von Eisen und Stahl bezügliche Teil derselben, eine so umfangreiche und rasch fortschreitende Wissenschaft geworden, dass auch jeder häufige Personenwechsel im Eisenhüttenlaboratorium möglichst zu vermeiden ist. Aus diesem Grunde ist auch das manchmal übliche Prinzip, Anfänger im Eisenhüttenwesen im Laboratorium zu beschäftigen, nach einiger Zeit aber dem Betriebe zuzuteilen, zu verwerfen. Es ist ja gewiss wahr, dass es den Bertiebsbeamten recht nützlich ist, wenn sie einige Zeit im Laboratorium gearbeitet haben; aber es darf nicht vergessen werden, dass die Hüttenlaboratorien in erster Linie dazu da sind, richtige Analysen auszuführen, und wenn sie auch selbstverständlich im Interesse der Hütten da sind, so ist es doch auch notwendig, und liegt im wohlverstandenen Interesse der letzteren, dass auch das Interesse der Laboratorien voll und ganz gewahrt werde.

Dass in den heutigen Hüttenlaboratorien ein Teil der Arbeiten Laboranten überlassen werden muss, ist eine bedauernswerte Thatsache, die dem Umstande zuzuschreiben ist, dass dieselben riesige Analysenmengen in allerkürzester Zeit zu bewältigen haben. Es ist ja gewiss wahr, dass es Laboranten gibt, welche alle Eigenschaften besitzen, um ihnen analytische Arbeiten übertragen zu können, wenn ein tüchtiger Chemiker daneben ist, um einerseits ihre Arbeiten zu controlieren, andererseits aber in solchen Fällen helfend einzugreifen, wo sie ihre Befähigung im Stiche lässt. Aber einerseits sind solche Laboranten sehr selten, und andererseits habe ich in kleineren Hüttenlaboratorien, wo Laboranten ohne Aufsicht arbeiten, Dinge gesehen (Wägung der Kieselsäure mit dem Graphit bei der Siliciumbestimmung in grauem Roheisen; Wolframbestimmung in Wolframstahl durch Schmelzen der Kiesel- und Wolframsäure mit Kaliumbisulfat und Auskochen der Schmelze mit Wasser etc.), die es mir zur Pflicht machen, die möglichste Beschränkung der Laborantenarbeit dringend zu empfehlen. Ueberdies ist es ja eine bekannte Thatsache, dass die besten und sichersten Methoden, wenn sie current vom Laboranten ausgeführt werden, nicht annähernd so genaue Resultate liefern, als in Händen von Chemikern, und dass der überwachende Chemiker fortwährend darauf zu achten hat, dass sich in der Ausführung der Methoden seitens der Laboranten nicht mit der Zeit kleine Abweichungen und Erleichterungen einschleichen.

Dass die Grösse und Einrichtung des Laboratoriums den Anforderungen, welche an dasselbe gestellt werden, entsprechen müsse, ist wohl selbstverständlich. Ich kann mich daher auf einige Punkte

Digitized by Google

beschränken, die hin und wieder nicht gehörig beachtet werden. — Das Laboratorium muss eine genügende Grösse besitzen, um die Leistungsfähigkeit der darin Beschäftigten ausnützen und Verwechslungen vermeiden zu können. — Die Wagen müssen in einem besonderen Raume untergebracht sein. Die Lage des Laboratoriums soll so gewählt sein, dass dasselbe vom Staub und von Erschütterungen möglichst wenig zu leiden hat; es soll daher weder unmittelbar neben der Strasse, noch zu nahe der Hütte plaziert sein. Ein Laboratorium in einer Hütte unterzubringen, ist entschieden verwerflich, und der kleine hiebei erzielte Vortheil des bequemen Verkehres zwischen beiden wiegt lange nicht den Nachteil auf, dass in einem solchen Laboratorium nie mit Sicherheit richtige Resultate erlangt werden können [1]).

Aus Gesundheitsrücksichten soll die Höhe der Laboratoriumsräumlichkeiten nie unter 4 m betragen, und es müssen dieselben auf das Vorzüglichste ventiliert werden.

Centralheizung des Laboratoriums ist sehr erwünscht, besonders weil hiebei der beim Heizen und Entleeren der Oefen auftretende Staub vermieden wird.

Leuchtgas ist fast unentbehrlich und kann — wo Steinkohlengas mangelt — leicht durch eine kleine Oelgasanlage geliefert werden.

Hier wäre es auch am Platze, darauf hinzuweisen, dass die Leistungsfähigkeit des Laboratoriums steigt, wenn keine Mittagspause gemacht, sondern in einem Zuge durchgearbeitet und um eine entsprechend frühere Zeit geschlossen wird. Dies bietet überdies dem Personale die, gerade bei anstrengender Laboratoriumsarbeit so wichtige Möglichkeit, seine freie Zeit zu seiner Erholung nutzbringender verwenden zu können.

Dass endlich Ueberbürdung des Laboratoriums zu vermeiden ist, wenn man auf verlässliche Arbeiten rechnet, braucht wohl kaum bewiesen zu werden. Ein analytisches Laboratorium mit Fabrikbetrieb ist geradezu undenkbar. Und doch wird gerade in dieser Hinsicht viel gesündigt! — Wie ist es aber denkbar, bei einer — in manchen Fällen fast unglaublichen — Arbeitsüberbürdung Irrtümer und Fehler zu vermeiden?

Die hier im Interesse der Laboratorien, aber auch der Eisenindustrie aufgestellten Forderungen werden vielleicht manchem zu hoch gespannt vorkommen. Wenn man aber wirklich gute und zuverlässige Analysen zu erlangen wünscht, sind sie das durchaus nicht. Sie sind

[1]) Siehe die Fussnote zu den englischen Analysen der Leitprobe 5 auf p. 25

Digitized by Google

im Gegenteile die hiezu unerlässlichen Vorbedingungen, ohne deren Erfüllung alles weitere nur geringen Erfolg haben kann. Allerdings kann und wird man einwerfen, wir brauchen ja nicht in allen Fällen diese peinliche Genauigkeit, und wie können sich kleinere Werke zu derartigen Instituten aufschwingen, wie sie eben beansprucht wurden?

Aber hier gibt es eben nur ein Entweder — Oder!

In vielen Fällen ist die möglichste Genauigkeit unerlässlich, und ohne diese gibt es kein sicheres Uebereinstimmen zwischen den Untersuchungen verschiedener Laboratorien. Wo man aber Genauigkeit und Uebereinstimmung mit anderen Analytikern verlangt (und dies ist sehr häufig der Fall), ist auch das technische Laboratorium einer Eisenhütte ein wissenschaftliches Institut und muss in Bezug auf Personal, Raum, Zeit und Einrichtungen etc. dementsprechend versehen sein.

Gewiss gibt es gar manche Untersuchungen (namentlich die der Betriebscontrole dienenden täglichen Analysen), bei denen eine so peinliche Genauigkeit nicht unbedingt erforderlich ist. Und für diese Zwecke können die Anforderungen wesentlich ermässigt werden. Geschieht dies aber, so muss man sich auch darüber klar sein, dass man es nicht mehr mit einem chemischen Laboratorium, sondern mit einem Probiergaden zu thun hat, und dass die aus einem solchen hervorgehenden Bestimmungen mit den Resultaten wirklicher chemischer Analysen nicht auf gleicher Höhe stehen. Immerhin ist es auch dort, wo chemisches Laboratorium und Probiergaden unter gemeinsamer Leitung stehen, empfehlenswert, beide in getrennten Räumlichkeiten unterzubringen und auch das Personal nicht in beiden gleichzeitig zu verwenden.

Hiemit ist aber auch die Möglichkeit, den eben gestellten Bedingungen gerecht zu werden, gegeben. Jeder, auch der kleinste Betrieb, kann seinen Probiergaden besitzen, wenn sich nur einer der Betriebsbeamten die Mühe gibt, die Arbeiten desselben zu überwachen. Grössere Hütten aber können und sollen sich eigene, wirkliche chemische Laboratorien errichten und mit dem entsprechenden Personale und Einrichtungen versehen. Die verhältnismässig doch kleine Auslage wird sich gewiss verlohnen. Kleinere Werke aber, die nicht in der Lage sind, sich ein gut eingerichtetes und besetztes Laboratorium zu schaffen und zu erhalten, thun am besten sich an ein benachbartes Privatlaboratorium zu wenden; sie fahren dabei gewiss besser und billiger als mit einem schlecht eingerichteten und besetzten eigenen Laboratorium, das allerdings wenig kostet, aber durch seine voraussichtlich unrichtigen Arbeiten mehr Schaden als Nutzen bringt.

Digitized by Google

2. Der mangelhaften Reinheit der chemischen Re-agentien ist, wie Herr Geheimrat Professor Dr. Wedding in seinen Züricher Vortrage richtig bemerkte, „am leichtesten abzuhelfen, und zwar durch Sorgfalt des prüfenden Chemikers vor Benutzung der Reagentien. Durch sorgfältige Beachtung dieses Umstandes wird gleichzeitig auch ein sehr vorteilhafter Druck auf diejenigen Fabriken ausgeübt, welche Reagentien in grösserem Masse herstellen und auf die sich der Chemiker verlassen will." — Allerdings ist die Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nicht immer so einfach als sich mancher vorstellt, so dass C. B. Dudley vollkommen recht hat wenn er sagt [1]), dass im allgemeinen blinde Versuche der Reinheitsprüfung vorzuziehen seien, da eine Untersuchung der Reagentien oft mit den schwierigsten Manipulationen verbunden ist, und es sich auch nicht so ohne weiteres ergibt, wie die Verunreinigungen sich bei der Analyse verhalten.

3. Fehler der Apparate etc. umfassen sämtliche Wäge- und Messfehler, die Fehler, welche durch Vernachlässigung der Gewichts- und Volumreduktion auf den leeren Raum, resp. auf normalen Druck und Temperatur verursacht werden u. s. w. Obwohl diese Fehler mehr minder allbekannt und in vielen Fällen so klein sind, dass sie ver-nachlässigt werden können, möge es doch gestattet sein, dieselben hier in Kürze — wenigstens andeutungsweise — zu besprechen, da sich jeder Analytiker über die Grösse derselben Rechenschaft geben muss, um sie in solchen Fällen, wo dies nötig erscheint, berück-sichtigen zu können.

a) Wägefehler. Dass die verwendete Wage weder im in-differenten noch im labilen Gleichgewichte stehen darf, ist selbst-verständlich; ebenso auch, dass die (gerade bei der Stahlanalyse so nötige grosse) Empfindlichkeit der Wage bei verschieden grosser Be-lastung derselben möglichst konstant sein soll. Hingegen ist voll-ständige Gleicharmigkeit der Wage nicht dringend notwendig, da sowohl die zu wägenden Körper als die Gewichte stets auf derselben Seite der Wage aufgelegt werden und absolute Genauigkeit der Wägungen keinesfalls angestrebt wird, indem ja zur richtigen Be-stimmung der Prozentzahlen relative Richtigkeit der Wägungen voll-kommen hinreicht. Dieser Umstand aber bedingt, dass — wenigstens in allen Fällen, welche grössere Genauigkeit verlangen — alle zu einer Analyse gehörigen Wägungen auf der nämlichen Wage aus-geführt werden müssen.

[1]) Journ. of Analytical and Applied Chemistry 1893, p. 5.

Digitized by Google

Wichtig ist es, dass die Endschneiden des Wagbalkens untereinander und mit der Mittelschneide parallel seien, da sonst eine genaue Wägung ganz unmöglich wird. So ergaben beispielsweise bei einer, von einer renommierten Firma stammenden Wage, bei welcher dies nicht der Fall war, zwei unmittelbar aufeinander folgende Wägungen eines kleinen Platintiegels Differenzen von 0,007 g[1]).

Richtigkeit des Gewichtseinsatzes ist gleichfalls ein dringendes Erfordernis richtiger Wägungen, doch genügt auch hier, aus den schon erwähnten Gründen, relative Richtigkeit. Um sie zu erreichen, ist eine Vergleichung der einzelnen Gewichtsstücke des Einsatzes unerlässlich. Ebenso ist eine Prüfung der Balkenteilung nicht zu unterlassen.

Mit der Zeit erleiden die Gewichtsstücke jedoch Veränderungen, die sich nach einem Berichte der K. deutschen Normal-Aichungskommission[2]) hauptsächlich auf folgende Ursachen zurückführen lassen:

α) Abnützung. Sie ist im allgemeinen um so geringer, je glätter die Oberfläche derselben ist, weshalb hochglanzpolierte Gewichte den mattpolierten vorzuziehen sind;

β) Ansammlung fremder Stoffe auf der Oberfläche der Gewichte;

γ) Innere Oxydation. Sie vollzieht sich innerhalb der Gussblasen und wird durch das Eindringen von Salzlösungen bei der galvanischen Vergoldung oder Vernickelung wesentlich befördert. Man soll daher die Gewichte nach Herstellung eines galvanischen Ueberzuges mehrfach mit Wasser auskochen, um die eingedrungene Salzlösung wieder zu entfernen. Aeltere, durch innere Oxydation unrichtig gewordene Gewichte werden am besten nach erfolgter Neujustierung nicht wieder vergoldet. Ganz feine Gewichte stellt man zweckmässig statt aus Messingguss aus einem Stück galvanisch niedergeschlagenem oder durch Walzen und Hämmern kompakt gewordenem Kupfer her.

Aehnliche Veränderungen wie die Gewichte erleidet natürlich auch die Wage selbst. Aber neben diesen bleibenden Veränderungen treten auch vorübergehende auf, welche kurz besprochen werden mögen.

Durch Erwärmung kann eine ungleichmässige Veränderung der Wagbalkenlänge hervorgerufen werden. Es ist somit das Wägen von warmen Gegenständen zu unterlassen, aber auch jede einseitige Erwärmung der Wage, sei es durch eine Gas- oder Petroleumlampe,

---

[1]) Hanns Frhr. von Jüptner, Prakt. Handb. f. Eisenhüttenchemiker, p. 83.
[2]) Chem. Ztg. 10, p. 1481.

Digitized by Google

die dem einen Wagbalken näher steht als dem anderen, sei es selbst nur durch von den Fensterscheiben reflektiertes Sonnenlicht etc., sorgfältigst zu vermeiden. Aus diesem Grunde, sowie auch um störende Luftströmungen durch den Atem abzuhalten, ist nur bei geschlossenem Wagkasten zu wägen (weshalb beispielsweise die Wagen von A. Rueprecht in Wien, bei welchen alle Gewichte unter 1 g bei geschlossenem Wagkasten aufgelegt, resp. abgenommen werden können, sehr zu empfehlen sind).

Nach R. Henning[1]) können auch beim Wägen von Flüssigkeiten in weiten Gefässen durch deren Verdunstung Luftströmungen entstehen, die eine Nullpunktverschiebung der Wagen zur Folge haben. In einem Falle wurde hiedurch ein Wägefehler von 0,4 mg hervorgerufen, der nur durch Bestimmung des Nullpunktes der Wage unmittelbar nach der Wägung und ohne die Flüssigkeit aus dem Wagkasten zu entfernen, eliminiert werden konnte. Die Gegenwart eines den Dampf absorbierenden Körpers (bei Wasser: Chlorcalcium, Schwefelsäure etc.) erhöht den Fehler.

Nach demselben kann auch infolge der Elektrisierung des Waggehäuses nach dem Reiben der einen Seitenwand mit einem Tuche oder durch viele leichte Reibungen (z. B. ein geringes Hin- und Herschieben eines Gewichtskästchens auf dem Deckel des Wagkastens) eine Nullpunktsverschiebung der Wage stattfinden. Aehnliche Fehler können auch nach Beobachtungen der K. deutschen Normal-Aichungskommission[2]) dadurch bedingt werden, dass Glas- oder Bergkrystall-Gewichte beim Herausnehmen aus dem Kasten durch Reibung an der Stofffütterung elektrisch geladen werden.

Die Kondensation von Feuchtigkeit — vielleicht sogar die Anlagerung einer dichteren Gasschicht — an der Oberfläche trockener, nicht hygroskopischer Körper bedingt weitere Wägefehler (namentlich beim Wägen von U-Röhren etc.). So fand G. Popasogli[3]), dass verschiedene gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Substanzen während der Dauer einer Wägung (3 bis 6 Minuten) um 1 bis 3 mg an Gewicht zunahmen.

Da zum Einwägen der Analysen manchmal Hornschiffchen benützt werden, mögen hier einige Daten Mitteilung finden, welche zeigen, was für bedeutenden Gewichtsschwankungen diese in verhältnismässig

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **5**, p. 16.

[2]) Chem. Ztg. **12**, p. 494.

[3]) M'orosi **10**, p. 109; Chem. Centralbl. [3. F.] **18**, p. 559; Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. 1884, p. 642.

Digitized by Google

kurzer Zeit infolge ihrer Hygroskopicität ausgesetzt sind, trotzdem sie nie aus dem mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Wagkastenraume entfernt wurden:

Datum	Zeit	Gewicht des Hornschiffchens	Witterung
7. Juni	10h —m a. m.	4,2821 g	Regenwetter
	10 45 „ „	4,2817	„
	10 — „ „	4,2814	„
	11 20 „ „	4,2817	„
8. Juni	8h 45m a. m.	4,2808 g	Schönes Wetter
	9 10 „ „	4,2808	„ „
	11 — „ „	4,2813	„ „
	11 25 „ „	4,2809	„ „
	12 50 „ „	4,2813	„ „
	1 17 p. m.	4,2794	„ „
	2 — „ „	4,2771	„ „
	3 21 „ „	4,2775	„ „
	3 40 „ „	4,2765	„ „
9. Juni	8h 55m a. m.	4,2754 g	Schönes Wetter
	9 10 „ „	4,2749	„ „
	11 4 „ „	4,2748	„ „
	11 16 „ „	4,2743	„ „
	3 49 p. m.	4,2747	Trüb
	4 3 „ „	4,2848	„
10. Juni	8h —m a. m.	4,2753 g	Trüb
	8 28 „ „	4,2759	„
	10 38 „ „	4,2762	„
	10 49 „ „	4,2760	„
	2 51 p. m.	4,2780	Regenwetter
	4 21 „ „	4,2794	„

Es ergab sich somit am 8. Juni zwischen den Wägungen um $12^h\,50^m$ a. m. und um $3^h\,40^m$ p. m., also innerhalb $2^h\,50^m$ Zeitintervall eine Gewichtsdifferenz von 4,8 mg, ja selbst zwischen $12^h\,50^m$ a. m. und 2^h p. m., also nur innerhalb $1^h\,19^m$ eine Gewichtsdifferenz von 4,2 mg!

Wo geschlossene Gefässe zu wägen sind, ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, dass die darin enthaltene Luft gleiche Temperatur und Druck besitze, wie die im Wägeraume.

Ueberdies erleidet nach T. E. Thorpe[1]) der Nullpunkt der Wage täglich kleine Schwankungen, als ob der eine Wagbalken sich im Laufe des Tages etwas mehr ausdehne, als der andere.

b) Messfehler. Es ist wohl selbstverständlich, dass die einzelnen

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 47, p. 116.

Digitized by Google

Massgefässe sowohl bezüglich der Richtigkeit ihrer Teilung als bezüglich ihrer gegenseitigen Uebereinstimmung geprüft sein müssen. Im allgemeinen kann man hiebei einen Fehler von 0,1 % des zu messenden Volums tolerieren, doch wird es in besonders heiklen Fällen notwendig sein, den richtigen Volumswert in Rechnung zu stellen, weshalb es sich empfiehlt, für die in Gebrauch genommenen Messgefässe Korrektionstabellen anzulegen.

Beim Ablesen der Volumina können gleichfalls Fehler gemacht werden (Ablesefehler), die einerseits auf Parallaxfehler, andererseits auf Schätzungsfehler der Bruchteile der Graduierung zurückzuführen sind. Zur Vermeidung der ersteren hat man verschiedene Hilfsmittel (Spiegel, Schwimmer etc.) empfohlen. Die Schätzung der Bruchteile der Graduierung erfolgt bei nötiger Uebung auf $^1/_{10}$ derselben (Fehler etwa $\pm$ 0,1) in allen Fällen aber leicht auf $^1/_4$ der Teilung.

Weitere Fehler entstehen durch Adhäsion der Flüssigkeiten an den Gefässwänden (das sogenannte Nachfliessen) sowie die Art des Ausfliessenlassens, worauf hier hingewiesen zu haben wohl genügen wird.

c) Vernachlässigung der Gewichtsreduktion auf den leeren Raum. Nach dem archimedischen Prinzipe verliert jeder Körper, der in einem flüssigen oder gasförmigen Mittel eingetaucht ist, so viel an seinem Gewichte, als das Gewicht des von ihm verdrängten Mittels beträgt. Dieser Umstand bewirkt natürlich Fehler in den Wägungsresultaten, die zwar in vielen Fällen so gering sind, dass sie vernachlässigt werden können, manchmal aber doch eine so bedeutende Höhe erreichen, dass ihre Berücksichtigung wünschenswert erscheint.

Für mittlere Luftverhältnisse (Barometerstand, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt) gilt zur Gewichtsreduktion auf den leeren Raum die Formel:

$$P = p\left[1 + 0{,}0012\left(\frac{1}{S} - 0{,}12\right)\right],$$

worin P das Gewicht im leeren Raume, p das auf der Wage abgelesene Gewicht und S das spezifische Gewicht des zu wägenden Körpers bedeutet. Hiebei ist angenommen, dass die Gewichtsstücke aus Messing (spez. Gew. = 8,4) bestünden.

Einige Beispiele mögen dazu dienen, um die Unterschiede zwischen dem Gewicht in Luft und im leeren Raume erkennen zu lassen.

Für geglühtes Eisenoxyd (spez. Gew. = 5,12) gibt die Formel

$$P = p\,(1 + 0{,}000096)$$

also einen Gewichtsunterschied von ca. 0,01 %.

Digitized by Google

Für geglühte Thonerde (spez. Gew. = 3,85) ist

$$P = p\,(1 + 0{,}000168);$$

Gewichtsdifferenz = 0,017 %.

Für Magnesiumpyrophosphat (spez. Gew. = 2,40) haben wir

$$P = p\,(1 + 0{,}00036),$$

also eine Gewichtsdifferenz von 0,036 %;

endlich bei Kieselsäure (spec. Gew. = 2,20):

$$P = p\,(1 + 0{,}000396),$$

mithin eine Gewichtsdifferenz von 0,040 %.

Während also die Korrektion für Fe_2O_3 und Al_2O_3 wohl fast in allen Fällen vernachlässigt werden kann, gibt sie in den beiden letzten Fällen unter Umständen schon ziemlich bemerkliche Differenzen, z. B. bei der Analyse eines Magnesites etwa 0,01 %, bei gebranntem Magnesit etwa 0,036 %, bei der Siliciumbestimmung in Ferrosilicium mit 14 % Silicium etwa 0,006 %.

Verwendet man zur Wägung, wie dies bei den kleinen, bei der Analyse vorkommenden Substanzmengen gewöhnlich der Fall ist, Platingewichte, so werden die Differenzen noch grösser. Man erhält dann die Reduktionsformel:

$$P = p\left[1 + 0{,}0012\left(\frac{1}{S} - 0{,}05\right)\right]$$

und erhält daher in den obigen Beispielen folgende Werte.

Eisenoxyd:

$$P = p\,(1 + 0{,}00018); \quad \text{Differenz} = 0{,}018\ \%$$

Thonerde:

$$P = p\,(1 + 0{,}00025); \quad \text{Differenz} = 0{,}025\ \%$$

Magnesiumpyrophosphat:

$$P = p\,(1 + 0{,}00044); \quad \text{Differenz} = 0{,}044\ \%$$

Kieselsäure:

$$P = p\,(1 + 0{,}00048); \quad \text{Differenz} = 0{,}048\ \%$$

und somit die folgenden Analysendifferenzen:

bei Magnesit: $\Delta = 0{,}013$ %
„ gebranntem Magnesit: $\Delta = 0{,}044$ „
„ 14 %igem Ferrosilicium: $\Delta = 0{,}007$ „

Die hiedurch bewirkten Fehler sind allerdings nicht sehr erheblich, verdienen aber immerhin bei genauen Arbeiten besonders dann

Digitized by Google

unsere Beachtung, wenn noch andere, im selben Sinne wirkend Fehlerquellen, wie z. B. die recht merkbare Löslichkeit des Magnesium pyrophosphates, hinzutreten.

Aber diese Verhältnisse müssen auch noch von einem andere Standpunkte aus betrachtet werden. Gewöhnlich bestehen die Ge wichtseinsätze für die Gewichtsstücke von 1 g aufwärts aus Messing für die Bruchteile des Grammes aus Platin, endlich die Reiter au Aluminium. Wenn diese Gewichtsstücke in der Luft vollkommen über einstimmen, so gilt dies doch nicht von ihren auf den leeren Raur reduzierten Gewichten. Nun werden häufig die Einwagen (wenn si über 1 g betragen) mit Messinggewichten, die (weit kleineren) Aus wagen aber mit Platingewichten ausgeführt. Die Folge davon ist dass die Summe der gewogenen Bestandteile mit der Grösse de Einwage nie übereinstimmen kann, was sie doch von Rechts wege thun sollte.

d) Vernachlässigung der Volumreduktion. Die hie durch bei der Messung von Gasen bewirkten Fehler sind so gross, das diese Korrektur bei Gasen wohl nie unterlassen wird. Aber selbs bei Titerflüssigkeiten kann eine Vernachlässigung der Volumsreduktio

t° C.	Normal-						Wasser in Glas	t° C.
	Oxal-säure	Salz-säure	Salpeter-säure	Schwe-felsäure	Kohlen-saures Natron	Natron-lauge		
5	+ 0,0018	+ 0,0017	+ 0,0026	+ 0,0025	+ 0,0026	+ 0,0028	+ 0,0009	5
6	17	16	25	24	25	26	9	6
7	16	15	23	22	23	24	9	7
8	15	14	21	21	21	22	9	8
9	14	13	19	19	19	20	8	9
10	13	12	17	17	17	18	8	10
11	12	11	15	15	15	16	7	11
12	10	9	13	13	13	14	7	12
13	8	8	11	11	11	11	6	13
14	7	6	9	9	9	9	5	14
15	5	5	6	6	6	6	3	15
16	3	3	4	4	4	4	2	16
17	1	1	1	1	1	1	1	17
17,5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	17,5
18	− 0,0001	− 0,0001	− 0,0001	− 0,0001	− 0,0001	− 0,0001	− 0,0001	18
19	3	3	4	4	4	4	2	19
20	6	5	7	7	7	7	4	20
21	8	7	10	10	9	10	6	21
22	10	9	12	12	12	13	8	22
23	13	12	15	15	15	16	10	23
24	16	14	18	18	18	19	12	24

Digitized by Google

unangenehme Fehler hervorrufen, wie beispielsweise die vorstehende von A. Schulze[1]) aufgestellte Tabelle zeigt.

Diese Tabelle, welche für fünf angeführte, bei 17,5° C. richtig gestellte Normalflüssigkeiten gilt, enthält die Korrekturen für 1 ccm Flüssigkeit. Man bewerkstelligt also die Korrektur, indem man das Produkt aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter und dem in der Tabelle ersichtlichen Faktor (mit Berücksichtigung des vorgesetzten Zeichens) zu der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Titerflüssigkeit hinzufügt. Hätte man z. B. eine Titration bei 12° C. ausgeführt und dabei 21 ccm Normalschwefelsäure verbraucht, so hat man $21 + (21 \times 0{,}0013) = 21{,}0273$ ccm Normalsäure von 17,5° C. in Rechnung zu setzen; wären hingegen die 21 ccm Normalsäure bei 24° C. verbraucht worden, so würden dieselben $21 - (21 \times 0{,}0018) = 21 - 0{,}0378 = 20{,}9422$ ccm Säure von 17,5° C. repräsentieren. Hätte man eine Titration mit Normal-Schwefelsäure einmal bei 12° C., das andere Mal bei 24° C. ausgeführt, und hiebei das erste Mal 19,074 ccm, das andere Mal 20,036 ccm verbraucht (welche beide Zahlen gerade 20 ccm Normalsäure von 17,5° C entsprechen) und keine Korrektur für die Temperatur angebracht, so würden beide Bestimmungen eine Differenz von

$$\frac{100\,(20{,}036 - 19{,}974)}{19{,}974} = 0{,}31\ \%$$

ergeben.

e) Fehler, welche durch die Adhäsion von Flüssigkeiten an den Gefässwänden verursacht werden können. Dieselben müssen sowohl beim Eichen der Messgefässe, als bei deren Benützung berücksichtigt werden. Massflaschen z. B. müssen auf den wirklichen Inhalt, Büretten und Pipetten aber auf den Auslauf, d. h. so geeicht sein, dass die ausfliessende Flüssigkeit dem an der Teilung ersichtlichen Werte entspricht. Hiebei bleibt immer noch an den Gefässwänden eine gewisse, von ihrer Zähigkeit und Adhäsion abhängige Flüssigkeitsmenge hängen, die erst mit der Zeit zusammenläuft, weshalb bei Titrationen vor jeder Ablesung etwa 2 Minuten lang gewartet werden muss. Bei Pipetten ist die ausfliessende Flüssigkeitsmenge am konstantesten, wenn man die Spitze derselben an die Gefässwandung anlegt und schliesslich daran abstreicht.

Auf die Menge des Ausfliessenden ist aber auch noch die Tem-

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, p. 167.

Digitized by Google

peratur von Einfluss, wie nachfolgende kleine, von Mulder[1]) mitgeteilte Tabelle lehrt:

Temperatur der Pipette und Normallösung	Mehr oder weniger betragende Menge in Tausendsteln, welche aus der Pipette ausgeflossen waren		Menge in Tausendsteln nach dem Unterschied in der Ausdehnung der Normallösung und des Glases	Korrektion nach Gay-Lussa
	I	II		
5° C.	+ 0,55	+ 0,57	+ 0,725	+ 0,1
10	+ 0,40	+ 0,44	+ 0,50	+ 0,2
15	0	0	0	0
20	— 0,70	— 0,72	— 0,75	— 0,6
25	— 0,74	— 1,75	— 1,775	— 1,6

4. Fehler der Operationen. Sie umfassen die unvermeidlichen Analysenverluste, die Zugänge, welche durch das Angegriffenwerden von Glas- und Porzellangefässen verursacht werden, di Schwankungen im Aschengehalte der benützten Filter etc. — Hie mögen nur einige der zahlreichen diesbezüglichen Untersuchunge erwähnt werden.

Nach R. Cowper[2]) lösten sich bei sechstägigem Erwärmen vo 100 ccm nachfolgender Agentien in Glasgefässen auf 100° C. au letzteren:

Reagens	In 100 ccm gelöste Menge Glas in Gram
Wasser	0,0080; 0,0100
Schwefelwasserstoffwasser	0,0125; 0,0087
Schwefelammonium, verdünnt (hergestellt aus Ammoniakflüssigkeit von 0,982 spez. Gew.)	0,0496; 0,0525; 0,05
Konzentriertes Schwefelammonium, aus Ammoniakflüssigkeit von 0,88 spez. Gew. hergestellt	0,0340; 0,0472
Ammoniakflüssigkeit (0,982 spez. Gew.)	0,0258; 0,0425
Konzentrierte Ammoniakflüssigkeit (0,88 spez. Gew.) . .	0,0075; 0,0077

R. Weber und Sauer[3]) kochten verschiedene Agentien unt Ersatz der verdampften Flüssigkeitsmengen in 100 ccm Kölbchen a verschiedenem Glase, und erhielten hiebei folgende Resultate:

[1]) „Die Silberprobiermethode."

[2]) Journ. Chem. Soc. 1882, p. 254.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, p. 662; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. p. 70 und 1814.

Digitized by Google

Glassorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zusammensetzung der Gläser:										
SiO_2	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Al_2O_3	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
CaO	4,07	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
K_2O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Na_2O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
Summe . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SiO_2 : CaO : Alkalien . .	17:1:4	11:1:2,6	12,7:1:2	10:1:3	9,5:1:2	8,8:1:1,6	4,5:1:0,8	8:1:1,6	8,8:1:1,5	8:1:1,5
Abnahme eines 100-ccm-Kölbchens in Milligramm bei Einwirkung von:										
Wasser, 5 Stunden . .	62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
H_2SO_4, 25 %, 3 Stunden	?	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
HCl, 12 %, 3 Stunden .	85	?	21	4	2½	1½	1	1	0	0
NH_3, 10 %, 3 Stunden .	?	?	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphorsaures Natron, 2 %, 3 Stunden . . .	?	?	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlensaures Natron, 2 %, 3 Stunden	283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25

Digitized by Google

Porzellangefässe werden im allgemeinen viel weniger angegriffen. So wurde nach R. Fresenius beim Kochen von nachfolgenden Flüssigkeiten in Berliner Porzellanschalen (in ‰ der Flüssigkeitsmengen) aufgenommen:

Von Wasser	0,305 ‰
„ reiner Salzsäure	0,0053 und 0,0047 ‰
„ 10 %iger Salmiaklösung	0,0393 ‰
„ 10%iger Lösung von krystallisiertem Natriumcarbonat	0,0243 ‰

Leider kommen aber auch von anderen Firmen Porzellanschalen in den Handel, die selbst von konzentrierter Salzsäure sehr bedeutend angegriffen werden.

5. Fehler der analytischen Methoden bilden eine der wichtigsten Ursachen der Analysendifferenzen. Sie sind so mannigfaltig, dass wir uns hier darauf beschränken müssen, einige Beispiele anzuführen.

Hieher gehört z. B. die unvollständige Oxydation des Kohlenstoffes bei seiner Bestimmung mit Chromsäure und Schwefelsäure, die Nichtberücksichtigung der verschiedenen Kohlenstoffformen bei der Eggertzschen kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmungsmethode, die Schwefelabgänge, welche bei allen Schwefelbestimmungsmethoden, die auf der Schwefelwasserstoffentwickelung beruhen, dadurch hervorgerufen werden, dass ein Teil des Schwefels im unlöslichen Rückstande verbleibt; die durch leichte Zersetzbarkeit der Uebermangansäure verursachten Fehler bei der kolorimetrischen Manganprobe mit Bleihyperoxyd und vieles andere.

Ich möchte hier nur erwähnen, dass diese Fehler sowohl positiver, als negativer Natur sein können, dass also eine Methode unter gewissen Umständen, wobei sich zwei oder mehrere gleichzeitig auftretende Fehler gerade kompensieren, recht befriedigende Resultate geben kann, während dieselbe in anderen Fällen manches — ja oft recht viel — zu wünschen übrig lässt, ein Umstand, der bei der Prüfung analytischer Methoden beachtet werden muss.

So ist — um ein allbekanntes Beispiel zu wählen — der schwefelsaure Baryt in Eisenchlorid nicht ganz unlöslich und man würde daher, wenn man bei der Schwefelbestimmung den vollständig zu Schwefelsäure oxydierten Schwefel mit Chlorbaryum in der eisenchloridhaltigen Lösung fällt, zu niedere Resultate erhalten. Andererseits aber ist der in diesem Falle entstehende Niederschlag nicht rein, da er immer mehr oder weniger Eisensalze eingeschlossen enthält, und dies bewirkt

Digitized by Google

wieder zu hohe Resultate. — Unter gewissen Umständen können sich nun beide Fehlerquellen mehr oder weniger genau kompensieren, während in anderen Fällen der eine oder der andere überwiegen und das Resultat somit, je nach den Umständen, zu hoch oder zu niedrig ausfallen wird. Auf dieses Verhalten hat A. Tamm[1]) eine abgekürzte Schwefelbestimmungsmethode gegründet.

Derartige Erscheinungen — und dieselben sind nicht immer so einfach, wie in dem oben erwähnten Beispiele — erfordern nun das eingehendste Studium, um mit Sicherheit entweder sämtliche Fehler ganz zu vermeiden, oder — was in manchen Fällen noch immer zu recht brauchbaren Methoden führt — eine thunlichste Kompensation derselben erzielen zu können.

6. Persönliche Fehler. Auch die hierher gehörigen Fehler sind von grosser Bedeutung — besonders dort, wo die Analysen nicht von Fachchemikern ausgeführt werden —, doch ist ihr eingehendes Studium mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Es müssten zu diesem Zwecke von verschiedenen Chemikern nach derselben Methode und unter genauer und detaillierter Aufzeichnung des Arbeitsganges eine Reihe von Parallelanalysen ausgeführt werden, und man erhielte als Resultat dieser Arbeiten höchst wahrscheinlich „persönliche Gleichungen", wie sie beispielsweise den Astronomen längst bekannt sind.

Diese persönlichen Fehler, die teils in der besonderen Uebung des einen oder des anderen in bestimmten Methoden und Operationen, teils in persönlicher Veranlagung (wie bei den kolorimetrischen Methoden) oder in anderem ihre Ursache haben, sind aber für uns von besonderem Interesse, weil gerade sie eine Hauptursache sind, dass manche Chemiker diese, manche eine andere Methode bevorzugen und dass die Urteile über eine und dieselbe Methode nicht selten recht erheblich differieren.

Zu den persönlichen Fehlern können auch gewisse Vorkommnisse gerechnet werden, wie z. B. das folgende, welches C. B. Dudley[2]) mitteilt: In einer Stahlprobe wurde nach Drown 0,14 % Silicium gefunden; ein zweiter Chemiker fand dagegen 0,28 % Silicium. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass der erste Chemiker die Schale nach dem Eindampfen und Wiederauflösen mit Wasser 2 Tage hatte stehen lassen und dann erst die Filtration der Kieselsäure vorgenommen hatte. Nun zeigte sich, dass die Kieselsäure langsam wieder

[1]) Jernkontorets Annaler 1887, Heft 1.

[2]) Journ. of analyt. and appl. Chem. 1893, p. 5.

Digitized by Google

in Lösung gegangen war. Nach 2 Tagen waren von 0,28% Silicium nur 0,14% vorhanden, und nach 6 Tagen nur noch 0,06%, ein Verhalten, das man weder vermuten, noch voraussehen konnte.

7. Fehler, welche durch Differenzen in den der Analysenberechnung zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen verursacht werden. Seit einigen Jahren wurde eine Reihe von Revisionen der Atomgewichtszahlen veröffentlicht, die aber leider nicht in allen Fällen die wünschenswerte Uebereinstimmung untereinander zeigen. Da es in Fällen, wo möglichste Genauigkeit verlangt wird, nur natürlich erscheint, bei den Analysenberechnungen diese revidierten Werte zu benützen, dürfte es nicht überflüssig sein, hierauf näher einzugehen.

Die älteste dieser Neuberechnungen ist jene von F. W. Clarke[1]). Hieran reiht sich, 1883, das Werk „Die Atomgewichte der Elemente" von L. Meyer und K. Seubert, dessen Angaben, ebenso, wie die vorerwähnten Clarkeschen, in Fachkreisen die weiteste Verbreitung gefunden haben. 1886 hat van der Plaats[2]) die Resultate seiner Neuberechnungen veröffentlicht, und 1893 endlich hat F. W. Clarke eine Revision der früher von ihm aufgestellten Atomgewichtszahlen vorgenommen[3]). Da die letzteren Zahlen bisher noch nicht allgemeine Verbreitung gefunden haben, müssen im folgenden auch die älteren Clarkeschen Werte berücksichtigt werden. Die Atomgewichte der für unsere Zwecke wichtigsten Elemente, wie sie in den eben citierten Arbeiten enthalten sind, sind folgende:

Elemente	W. F. Clarke 1882	L. Meyer und K. Seubert		van der Plaats		W. F. Clarke 1893
		Atomgewicht	möglicher Fehler	Atomgewicht	möglicher Fehler	
Baryum . . .	137,763	136,86	0,5	137,1	0,1	137,43
Chrom	52,009	52,45	0,5—1,0	52,3	0,3	52,1
Eisen	55,913	55,88	0,1	56,0	0,05	56
Magnesium . .	23,959	23,94	0,5—1,0	24,4	0,05	24,3
Mangan . . .	53,906	54,8	0,5—1,0	55,0	0,1	55
Phosphor . . .	30,958	30,96	0,1	30,95	0,05	31
Sauerstoff . . .	15,9633	15,96	unter 0,05	16	—	16
Schwefel . . .	31,984	31,98	unter 0,05	32,06	0,01	32,06
Silicium . . .	28,195	28,00	0,5—1,0	28,0	0,1	28,4

[1]) Constants of nature 1882.

[2]) Annales de chimie et de physique [6. sér.] 7, Aprilheft.

[3]) Journ. Am. Chem. Soc. 16, p. 179; Chem. Centralbl. 1894, 1, p. 810.

Digitized by Google

Hieraus berechnen sich für einige der wichtigsten Verbindungen die folgenden Umrechnungszahlen:

	Clarke 1882	L. Meyer und K. Seubert	van der Plaats	Clarke 1893
Eisenoxyd:				
Fe_2	111,826	111,76	112,0	112,0
O_3	47,8899	47,28	48,0	48,0
Fe_2O_3	159,7159	159,64	160,0	160,0
1 Gewichtsteil Fe_2O_3 enthält Fe	**0,70016**	**0,70008**	**0,70000**	**0,70000**
Maximaldifferenz	$\Delta_{1-3} = 0{,}02$ % $\Delta_{2-4} = 0{,}01$ „			
Baryumsulfat:				
Ba	136,763	136,86	137,10	137,43
S	31,984	31,98	32,06	32,06
O_4	63,8532	63,84	64	64
$BaSO_4$	232,6002	232,68	233,16	233,49
1 Gewichtsteil $BaSO_4$ enthält S	**0,13750**	**0,13744**	**0,13750**	**0,13730**
Maximaldifferenz	$\Delta_{1-2} = 0{,}04$ % $\Delta_{3-4} = 0{,}14$ „			
1 Gewichtsteil $BaSO_4$ enthält Ba	**0,58797**	**0,58819**	**58,801**	**58,859**
Maximaldifferenz	$\Delta_{2-1} = 0{,}04$ % $\Delta_{4-3} = 0{,}10$ „			
Magnesiumpyrophosphat:				
Mg_2	47,918	47,88	48,8	48,6
P_2	61,916	61,92	61,9	62
O_7	111,7431	111,72	112,0	112
$Mg_2P_2O_7$	221,5771	221,52	222,7	222,6
1 Gewichtsteil $Mg_2P_2O_7$ enthält Mg	**0,21626**	**0,21601**	**0,21913**	**0,21838**
Maximaldifferenz	$\Delta_{3-2} = 1{,}44$ % NB. Diese Differenz würde bei reinem Magnesit 0,4%, bei gebranntem Magnesit aber gar 1,12% ausmachen.			
Chromoxyd:				
Cr_2	104,018	104,90	104,60	104,2
O_3	47,8899	47,88	48,00	48,0
Cr_2O_3	151,9079	152,78	152,60	152,2
1 Gewichtsteil Cr_2O_3 enthält Cr	**0,68474**	**0,68661**	**0,68545**	**0,68462**
Maximaldifferenz	$\Delta_{2-4} = 0{,}31$ % (oder bei 50 %igem Ferrochrom = 0,15 %).			

Digitized by Google

	Clarke 1882	L. Meyer und K. Seubert	van der Plaats	Clarke 1893
Kieselsäure:				
Si	28,195	28,0	28,0	28,4
O_2	31,9266	31,92	32,0	32,0
SiO_2 . . .	60,1216	59,92	60,0	60,4
1 Gewichtsteil SiO_2 enthält Si	**0,46897**	**0,46729**	**0,46667**	**0,47019**
Maximaldifferenz . .	$\Delta_{4-3} = 0{,}73$ % oder bei 14%igem Ferrosilicium 0,10%, bei reinem Quarz aber 0,73 %.			

Titration von Mangan mit Eisendoppelsalz und Chamälen (Chloralmethode): Berechnet man den Manganwert des Chamäleontiters aus seinem Eisenwerte, so entspricht 1 Atom Mangan 2 Atomen Eisen. Nun sind die entsprechenden Atomgewichte folgende:

	Fe	Mn
Clarke, 1882	55,913	53,906
L. Meyer und K. Seubert	55,88	54,8
Van der Plaats	56,0	55,0
Clarke, 1893	56,0	55,0

Es entspricht somit 1 Gewichtsteil Fe:

Nach Clarke, 1882	0,48205	Gewichtsteile Mn
„ L. Meyer und K. Seubert	0,49030	„ „
„ van der Plaats	0,49107	„ „
„ Clarke, 1893	0,49107	„ „

Maximaldifferenz: $\Delta_{3-1} = 1{,}87$ %
$\Delta_{4-2} = 0{,}15$ „

oder bei 80 %igem Ferromangan 1,50 resp. 0,12 %.

Aber noch in einer anderen Richtung beanspruchen die eben mitgeteilten Atomgewichtszahlen unsere Beachtung. Wenn beispielsweise L. Meyer und K. Seubert die möglichen Fehler der Atomgewichtszahlen bei Chrom, Magnesium und Silicium auf 0,5 bis 1,0 angeben, so heisst dies, dass unsere Analysen bei diesen Elementen möglicherweise um $\frac{50}{52}$ bis $\frac{100}{52}$, $\frac{50}{24}$ bis $\frac{100}{24}$ und $\frac{50}{28}$ bis $\frac{100}{28}$, d. i. um etwa 1 bis 2, 2 bis 4, resp. 1,5 bis 3 % falsch sein können; es erscheint somit eine eingehende Revision der fraglichen Atomgewichte dringend geboten.

Digitized by Google

8. Ungleichheit des Probematerials ist eine der wichtigsten Ursachen von Analysendifferenzen. Sie verdient gerade in jenem Falle, wo es sich darum handelt, analytische Methoden eingehend zu prüfen, die vollste Beachtung, da nur dann, wenn man die vollste Ueberzeugung von der wirklich gleichmässigen Zusammensetzung des bei Parallelanalysen benützten Probematerials gewonnen hat, ein verlässliches Urteil über die hiebei benutzten Methoden gefällt werden kann.

Diese Ungleichheit des Probematerials tritt aber in verschiedener Richtung auf. Im grossen äussert sich dieselbe in der verschiedenen Zusammensetzung eines Ingot am Boden oder am Kopfe, aussen oder innen. Es sind dies Saigerungserscheinungen, deren Wirkungen sich recht gut an den folgenden Untersuchungen von Snelus erkennen lassen. An einem Gussblock von 19 × 19 × 84″ englisch, der äusserst langsam erkalten gelassen wurde, liess er 4″ über dem Bodenende und 21″ englisch unter dem Kopfende, Schnitte, senkrecht zur Achse, ausführen und von jeder dieser Schnittflächen je sechs Proben der Reihe nach so nehmen, dass No. 1 einer Ecke, No. 6 der Plattenmitte entsprachen. Die Analyse derselben ergaben:

	Kopfplatte			Bodenplatte		
	C %	S %	P %	C %	S %	P %
Nr. 1 (Ecke) . . .	0,44	0,032	0,044	0,44	0,048	0,060
„ 2	0,54	0,048	0,060	0,42	0,058	0,062
„ 3	0,57	0,080	0,086	0,41	0,048	0,054
„ 4	0,61	0,096	0,097	0,40	0,048	0,048
„ 5	0,68	0,120	0,111	0,38	0,048	0,058
„ 6 (Mitte) . .	0,77	0,187	0,142	0,37	0,048	0,052

Diese Ungleichheit muss sich natürlich auch in den aus solchen Gussblöcken durch Schmieden oder Walzen erzeugten Produkten erkennen lassen; so fand Ecles an weichen Platten, deren Bruch an den beiden Aussenseiten seidenartig, in der Mitte körnig erschien, die Zusammensetzung der

	Körnigen Zwischenlage	Seidenglänzenden Partie
Kohlenstoff	0,160 %	0,115 %
Phosphor	0,112 „	0,038 „
Schwefel	0,070 „	0,030 „
Mangan	0,570 „	0,576 „

und bei einem Bleche von 30 mm Dicke folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

Kopfende

	aussen		innen	
	Längsprobe	Querprobe	Längsprobe	Querprobe
C . . .	0,24 %	0,24 %	0,32 %	0,40 %
S . . .	0,25 „	0,017 „	0,061 „	0,070 „
P . . .	0,050 „	0,052 „	0,100 „	0,088 „
Mn . . .	0,160 „	0,150 „	0,088 „	0,140 „

Fussende

	aussen		innen	
	Längsprobe	Querprobe	Längsprobe	Querprobe
C . . .	0,25 %	0,25 %	0,25 %	0,20 %
S . . .	0,028 „	0,030 „	0,022 „	0,031 „
P . . .	0,060 „	0,070 „	0,060 „	0,052 „
Mn . . .	0,12 „	0,11 „	0,12 „	0,12 „

Ingenieur A. Ritter v. Dormus[1]) teilt folgende interessante Analysen von Eisenbahnschienen mit:

Charge-Nr.	Stelle der Probenentnahmen	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %
358	Lauffläche . . .	0,411	0,011	0,477	0,063	0,026	0,130
	Mitte des Kopfes .	0,525	0,007	0,506	0,104	0,038	0,126
	Steg	0,485	0,010	0,506	0,099	0,040	0,123
	Fuss	0,456	0,009	0,488	0,064	0,025	0,109
4185	Lauffläche . . .	0,396	0,013	0,500	0,063	0,033	0,131
	Mitte des Kopfes .	0,480	0,014	0,494	0,089	0,041	0,152
	Steg	0,456	0,009	0,500	0,079	0,037	0,130
	Fuss	0,472	0,014	0,511	0,076	0,035	0,110
363	Lauffläche . . .	0,357	0,010	0,412	0,057	0,039	0,123
	Mitte des Kopfes .	0,501	0,006	0,430	0,099	0,057	0,139
	Steg	0,507	0,011	0,430	0,102	0,063	0,126
	Fuss	0,459	0,014	0,407	0,063	0,033	0,105
4275	Lauffläche . . .	0,294	0,012	0,442	0,028	0,018	0,134
	Mitte des Kopfes .	0,504	0,016	0,500	0,062	0,048	0,152
4164	Lauffläche . . .	0,387	0,008	0,494	0,027	0,017	0,134
	Mitte des Kopfes .	0,441	0,007	0,506	0,046	0,027	0,137
5469	Lauffläche . . .	0,351	0,028	1,146	0,045	0,019	0,140
	Mitte des Kopfes .	0,681	0,023	1,239	0,084	0,021	0,135

Aber auch unmittelbar aneinander liegende Partien können eine sehr verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Dies ist bekannt für

[1]) Zeitschr. d. Oesterr. Ing.- und Architektenvereins 1896, Nr. 13, 14 u. 15.

Digitized by Google

den Kohlenstoffgehalt des Cementstahles, sowie bei bearbeiteten Stahlwaren (ersterer ist an der Oberfläche grösser, letzterer kleiner, als im Innern), vom Graphit (besonders im halbierten Roheisen) und von Schlacke (namentlich im Schweisseisen). Aber auch andere Elemente, wie Mangan, Phosphor und namentlich Schwefel können unter Umständen eine sehr erheblich ungleiche Verteilung besitzen. Bei von acht verschiedenen Chemikern ausgeführten Phosphorbestimmungen in einem und demselben Roheisen, war die höchste Zahl etwa doppelt so gross, als die niedrigste. In einem Roheisen fanden 16 Chemiker, wie nachfolgende Zahlen zeigen, zwischen 0,005 und 0,024% Schwefel, und gerade der höchste und der niedrigste Schwefelgehalt wurden von Chemikern von anerkanntem Rufe und nach derselben Methode erhalten.

	Schwefel
a) Königswassermethode	0,005 %
b) Absorption und Oxydation mit Brom, Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit Königswasser, Fällen und Wägen als Bariumsulfat	0,008 „
c) Absorption und Titration mit Normaljodlösung	0,009 „
d) Methode nicht angegeben	0,010 „
e) Absorption mit alkalischer Bleinitratlösung und Wägung des Niederschlages als Bariumsulfat	0,011 „
f) Königswassermethode; die Lösung wurde nach Hinzufügung von Chlorbarium 24 Stunden stehen gelassen	0,012 „
g) Königswassermethode	0,012 „
h) Absorption in Kaliumpermanganatlösung und Wägung des niedergeschlagenen Bariumsulfates	0,013 „
i) Absorption in Kadmiumlösung und Titration mit normaler Jodlösung	0,013 „
j) Kaliumpermanganatlösung und Wägung als Bariumsulfat	0,013 „
k) Königswassermethode; Neutralisieren mit Ammoniak; Fällen als Bariumsulfat und 24 Stunden stehen lassen	0,013 „
l) Absorption in Kadmiumchloridlösung und Titration mit Normaljodlösung	0,015 „
m) Absorption und Titration in Normaljodlösung	0,017 „
n) Absorption in Kaliumpermanganatlösung und Wägung als Bariumsulfat	0,017 „
o) Volumetrisch bestimmt (Details nicht angegeben)	0,019 „
p) Absorption in Kadmiumsulfat und Titration mit Normaljodlösung	0,020 „
q) Königswassermethode	0,021 „
r) Absorption in Aetznatronlösung und Titration mit normaler Jodlösung	0,022 „
s) Königswassermethode	0,024 „

Digitized by Google

Da auch mir bei Untersuchung von Stahlproben mehrfach in derselben Probe sehr erhebliche Differenzen im Schwefelgehalte vorkamen, nahm ich von einem ausgeschmiedeten Stücke Flacheisen von

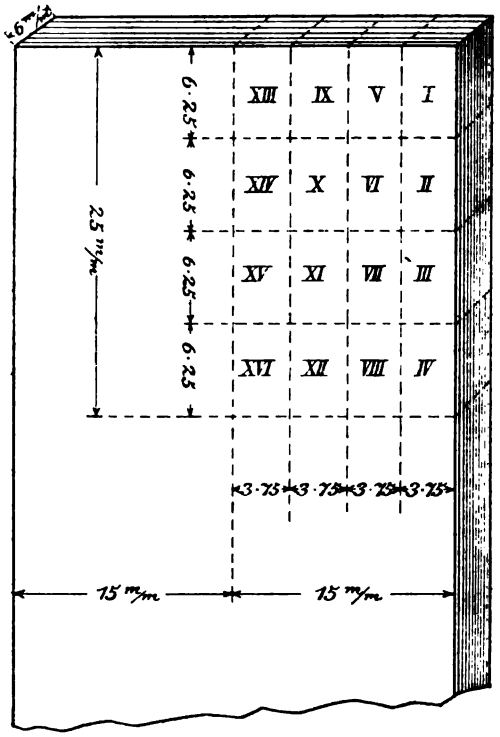


Fig. 1.

30 mm Breite und 6 mm Dicke (dessen hoher Schwefelgehalt kleine Einwagen zu wählen gestattete) in der aus beistehender Fig. 1 ersichtlichen Weise 16 Proben, von deren jeder zwei Schwefelbestimmungen ausgeführt wurden (um zu zeigen, dass die Ursache der Differenzen nicht in der Methode liegt) und erhielt: [1])

I.		V.		IX.		XIII.	
0,092	0,092	0,095	0,093	0,053	0,056	0,058	0,053
0,092		0,090		0,060		0,048	
II.		**VI.**		**X.**		**XIV.**	
0,086	0,082	0,070	0,072	0,058	0,060	0,043	0,039
0,076		0,074		0,062		0,034	

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1896, Nr. 13, p. 160.

Digitized by Google

III.		VII.		XI.		XV.	
0,095 0,098	0,097	0,075 0,085	0,080	0,042 0,035	0,038	0,057 0,049	0,053
IV.		VIII.		XII.		XVI.	
0,053 0,053	0,053	0,075 0,088	0,082	0,080 0,090	0,085	0,042 0,032	0,037

Die grösste Differenz zwischen je zwei Bestimmungspaaren beträgt 0,013 % (bei VIII), und zwar gerade an einer Stelle, an welcher sehr verschiedene Schwefelgehalte aneinandergrenzen (III mit 0,97, IV mit 0,053 und XI mit 0,038 %), die also voraussichtlich selbst sehr ungleiche Zusammensetzung zeigt, während die Maximaldifferenz zwischen sämtlichen 16 Mittelwerten 0,060 % beträgt!

Die beistehende Fig. 2 soll ein Bild dieser ungleichen Verteilung geben.

Bei einer grösseren Menge von Probespänen können auch Ungleichheiten in der Zusammensetzung des Probematerials ihren Ausdruck in Analysendifferenzen finden, die so lokaler Natur sind, dass sie nur unter dem Mikroskope erkannt werden können. Die spröderen Teilchen des Materiales geben nämlich feinere Späne als die zäheren. Erstere müssen daher, besonders dann, wenn man durch tüchtiges Umrühren eine möglichst gute Mischung derselben zu erzielen beabsichtigt, sich am Boden der Gefässe, welche zur Aufnahme der Probenspäne dienen, ansammeln.

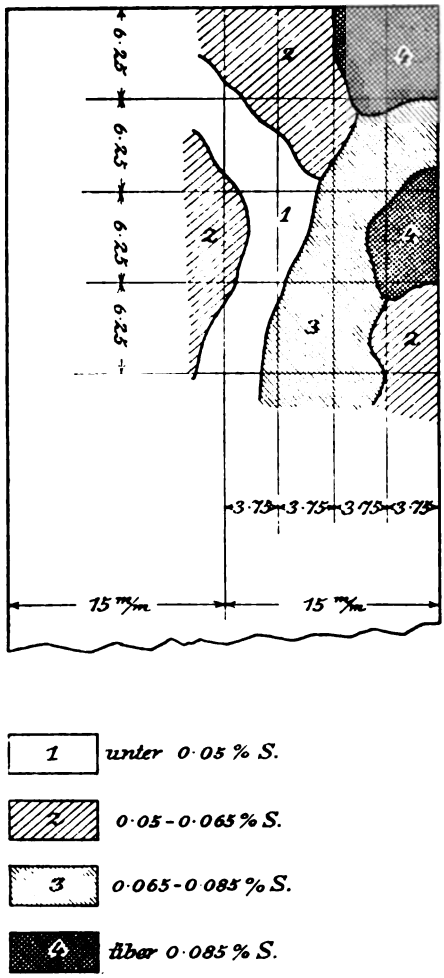


Fig 2.

Digitized by Google

Eine sehr interessante, hieher gehörige Beobachtungsreihe wurde von L. Schneider[1]) veröffentlicht.

Post Nr.	Gegenstand	Dünnblättriger Rückstand in %	Pulverförmiges Material in %	Zusammensetzung der Stahlprobe								
				C %	Si %	P %	S %	Mn %	Cu %	Wo %	Cr %	Ni %
1	Nickelstahl . . .	99	1	0,42	0,22	—	—	0,22	—	—	—	6,0
2	Späne eines ausländ. Stahlmusters . .	99	1	0,46	0,15	0,04	0,01	0,48	0,08	—	—	—
3	Werkzeugstahl von Krupp	98	2	0,90	0,28	0,02	0,01	0,26	0,05	0,11	—	—
4	Stahl von St. Egyd	96	4	0,67	0,37	0,04	0,05	0,23	—	—	—	—
5	Stahl von St. Egyd	92	8	1,20	0,15	0,02	0,03	0,23	—	—	—	—
6	Puddelrohstahl . .	94	6	0,9	0,17	0,02	0,01	0,11	—	—	—	—
7	Stahlsorten aus Witkowitz a)	90	10	0,15	?	—	—	—	—	—	—	—
8	Stahlsorten aus Witkowitz b)	90	10	0,08	?	—	—	—	—	—	—	—
9	Chromstahl . . .	90	10	?	—	—	—	—	—	—	0,95	—
10	Stahl von Zeltweg .	90	10	0,3	0,02	0,09	?	0,20	—	—	—	—
11	Stahl von Neuberg	90	10	0,52	0,36	0,15	0,06	0,39	0,18	—	—	—
12	Martinflusseisen von Donawitz . . .	89	11	0,2	0,04	0,08	?	0,13	—	—	—	—
13	Chromstahl . . .	85	15	1,45	0,31	0,01	0,02	0,42	0,03	—	1,0	—
14	Stahl von Neuberg .	78	22	0,56	0,44	0,08	0,05	0,47	0,10	—	—	—
15	Rifflestahl	78	22	1,24	0,81	0,02	0,02	0,21	—	1,90	—	—
16	Martinflusseisen a) .	69	32	0,13	0,02	0,08	0,04	0,47	0,03	—	—	—
17	Martinflusseisen b) .	68	40	0,14	0,02	0,07	0,03	0,17	0,01	—	—	—
18	Puddelstahl vom Eibiswald	66	34	0,9	0,08	0,02	0,02	0,13	—	—	—	—
19	Wolframstahl aus Kapfenberg . .	60	40	2,07	0,70	0,03	0,01	1,54	0,01	6,13	—	—
20	Werkzeugstahl, Firma Böhler . .	50	50	1,20	0,20	0,03	0,02	0,12	—	—	—	—
21	Tiegelgussstahl . .	32	68	0,83	0,08	0,03	0,02	0,31	0,04	—	2,50	—
22	Naturhart. Wolframstahl aus Neuberg	5	95	2,6	0,34	?	0,01	?	0,01	6,4	0,1	—
23	Mushetsteel . . .	—	100	2,24	0,99	0,04	0,02	1,56	Spur	6,26	0,22	—

Bei Post No. 13 enthielt:

der blätterige Anteil . . . . . 1,0 % Chrom
das Pulver . . . . . 0,7 „ „

Die Zerkleinerung der Stahlproben wurde durch Hämmern vorgenommen. (Bei den Angaben in den Kolumnen 3 und 4 — Post No. 16 und 17 — scheint im Originale ein Druckfehler unterlaufen zu sein, da die Summe derselben 100 überschreitet).

Aehnlich ist das Verhalten bei graphithaltigem grauen Roheisen

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1894, p. 244.

Digitized by Google

und ganz besonders bei Metall-Durchschnittsproben. So fand ich [1]) in einer Spiegeleisen-Durchschnittsprobe bei neun Bestimmungen Schwankungen im Mangangehalte zwischen 6,3 und 13,3 %, eine Beobachtung, die von J. Kail [2]) auch für andere Elemente bestätigt wurde.

Um diesen Uebelständen zu steuern, muss nicht nur die ungleiche Verteilung der Elemente in Eisen und Stahlmaterialien eingehend studiert, sondern auch eine Einigung über die Art des Probenehmens erzielt werden. In letzterer Beziehung möchte ich mir schon jetzt erlauben, die folgenden beiden Vorschläge der Beachtung zu empfehlen:

a) Durchschnittsproben an Metallen wären am besten ganz auszuschliessen. Es ist viel zweckmässiger, in solchen Fällen eine Reihe von Einzelproben zu untersuchen und hieraus den Mittelwert zu berechnen. Hiedurch erreicht man nicht nur eine gute Uebereinstimmung zwischen Probe und Gegenprobe, sondern gewinnt auch ein Bild von den Schwankungen in der Zusammensetzung des vorliegenden Materiales.

b) Von grauem oder halbiertem Roheisen ist für die Kohlenstoffbestimmung nur so viel Material zu zerkleinern, als hiefür benötigt wird, d. h. das ganze zerkleinerte Probematerial ist bei der Bestimmung aufzuarbeiten.

Dass auch bei Lösungen der zu untersuchenden Proben, von welchen aliquote Teile zur Analyse benützt werden sollen, sowie bei Titerflüssigkeiten, auf gute Mischung geachtet werden muss, bedarf kaum der Erwähnung.

Die eingehende Besprechung der Fehlerquellen bei chemischen Analysen wird wohl deutlich gezeigt haben, dass die chemische Analyse, namentlich die des Stahles, keineswegs einfach ist und daher, wenn es sich um genaue Resultate handelt, nur geübten Fachleuten übertragen werden darf. Ist aber eine solche Genauigkeit immer nötig?

Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir die verschiedenen Zwecke in Betracht ziehen, denen die Analysen dienen sollen.

Wir müssen unterscheiden zwischen:

1. Analysen, welche der Betriebscontrole dienen sollen,
2. Handelsanalysen,
3. solchen Analysen, welche darüber Aufschluss geben sollen, warum das Untersuchungsmaterial gewisse Eigenschaften besitzt, oder ob dasselbe für bestimmte Zwecke geeignet ist, und
4. wissenschaftlichen Zwecken dienende Analysen, bei denen es

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, p. 273. — [2]) Ibid. 1890. p. 506.

Digitized by Google

sich um die Erkenntnis der Konstitution von Eisenmaterialien und die Erforschung der Beziehungen zwischen ihrer chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften u. s. w. handelt.

Für die Zwecke der Betriebscontrole kann man sich mit relativer Richtigkeit begnügen, d. h. die Methode muss nicht nur ein Mehr oder Weniger des zu bestimmenden Stoffes anzeigen, sondern auch bei gleichem Gehalte (wenigstens in allen jenen Fällen, die in den fraglichen Lokalitäten vorkommen können) gut übereinstimmende Resultate geben. Dass diese Resultate dem wahren Werte möglichst nahe kommen, ist wünschenswert, tritt aber gegenüber der Notwendigkeit, möglichst viele solche Bestimmungen gleichzeitig und in kürzester Frist bewältigen zu können, in den Hintergrund.

Eine solche Methode ist beispielsweise die bekannte Eggertz'sche kolorimetrische Kohlenstoffprobe. Sie gibt überall dort, wo das Probematerial gleiche Behandlung erfahren, also ziemlich unter den gleichen Härtungsverhältnissen hergestellt worden ist, Resultate, die für die Betriebscontrole vollkommen genügen. Keinesfalls aber kann sie dann angewendet werden, wenn es sich um die gleichzeitige Untersuchung von naturhartem, gehärtetem und ausgeglühtem Stahle oder von fremden Stahlsorten handelt, deren Erzeugungsart nicht genau bekannt ist.

Ein zweites hieher gehöriges Beispiel bietet die Phosphorbestimmung nach der Molybdatmethode mittels der Schleudermaschine. Sie lässt, wenn alle Kautelen genau eingehalten und der Umstand berücksichtigt wird, dass sich der Umrechnungsfaktor mit dem Volum des Niederschlages ändert, nichts zu wünschen übrig, so dass diese Methode nicht allein für die Zwecke der Betriebscontrole, sondern ganz allgemein bestens empfohlen werden kann. Doch gibt dieselbe bei geringen Abweichungen in ihrer Ausführung solche Differenzen, dass sie — selbst wenn es sich nur um Betriebscontrolanalysen handelt — nur verlässlichen Händen anvertraut werden darf.

Bei Handelsanalysen (wozu auch jene Analysen gehören, welche die Einhaltung bestimmter, in den Uebernahmsbedingungen fixierter Grenzwerte in der chemischen Zusammensetzung konstatieren sollen) könnten wir uns jedoch mit derartigen Anforderungen nur dann zufrieden erklären, wenn beide Parteien — der Käufer sowie der Verkäufer — sich für jeden zu bestimmenden Stoff auf eine Methode geeinigt haben. Unter Umständen kann man sich also auch bei Handelsanalysen mit relativer Richtigkeit begnügen, doch wird es im allgemeinen zweckmässiger sein, auch möglichst absolute Richtigkeit anzustreben.

Digitized by Google

Ganz anders stellt sich die Sache in den unter Punkt 3 und 4 angedeuteten Fällen. Hier tritt die Bedingung, dass möglichste Genauigkeit anzustreben sei, in den Vordergrund, während die Möglichkeit, viele Proben rasch und gleichzeitig bewältigen zu können, nicht als in erster Linie entscheidend anzusehen ist.

Wir müssen also unterscheiden zwischen:

a) Methoden für die Betriebscontrole (und unter Umständen für Handelszwecke) und

b) solche für alle anderen Zwecke.

Bezüglich dieser letzteren möchte ich aber noch auf einen Umstand hinweisen.

Unsere heutigen Analysen, wie sie thatsächlich in der Praxis zur Ausführung kommen, sind (fast nur mit Ausnahme der Graphitbestimmung) Bauschanalysen. Nun sind aber die Eisenmaterialien durchaus keine homogenen, den Mineralspecies analogen Stoffe, sondern — analog den aus mehreren Mineralien bestehenden Gesteinen — Gemenge von mancherlei Gebilden, und es ist keine Frage, dass mehrere Eisenproben von ganz gleicher elementarer Zusammensetzung je nach Art und Menge der darin enthaltenen näheren Bestandteile ganz verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen können.

Hierüber Aufklärung zu erhalten ist bisher nur in vereinzelten Fällen versucht worden. Bis jetzt kennt man fast nur die verschiedenen Kohlenstoffformen etwas genauer, doch fehlen handliche, d. i. für die Praxis der technischen Laboratorien geeignete Methoden, sie zu bestimmen. Bezüglich einiger anderer Elemente (Phosphor [1]), Chrom [2]), Wolfram [3]) u. s. w. sind Anläufe gemacht worden.

Aber die betreffenden Arbeiten sind noch recht vereinzelt und daher der Bestätigung durch zahlreichere Untersuchungen bedürftig, ehe allgemeine Schlüsse daraus abgeleitet werden können. Wir wissen, dass alle, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Elemente vollständig in dem, in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Rückstande enthalten sind [4]), dass Kupfer in Form metallischer Tröpfchen oder als Sulfid im Eisen verteilt abgeschieden ist, dass Phosphor durch verdünnte

[1]) L. Schneider, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1886, p. 513; Jüptner, ibid. 1894, p. 209.

[2]) H. Behrens und van Linge, Fresenius' Zeitschr. 88, p. 736; Jüptner, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1885, Nr. 18.

[3]) L. Schneider, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1885, Nr. 18.

[4]) F. G. Müller, Stahl und Eisen 1888, p. 293; Reinhardt, ibid. 1889, p. 405; von Reis, ibid. 1889, p. 720.

Digitized by Google

Säuren teilweise als Phosphorwasserstoff ausgetrieben wird, zum Teil aber als unlösliches Eisenphosphid, Fe_3P, oder Manganphosphid, Mn_3P_2, zurückbleibt [1]), dass im Metalle Schlacke eingeschlossen ist, u. s. w.

Gerade derartige Untersuchungen sind aber von besonderer Wichtigkeit, nicht allein für die Wissenschaft, sondern auch in hervorragendem Grade für die technische Praxis; denn nur, wenn über die nähere Konstitution der technischen Eisensorten genauere Kenntnis gewonnen, aber auch Methoden gegeben sind, um sich hierüber in jedem Falle leicht und sicher Aufklärung verschaffen zu können, werden wir mit Sicherheit für jeden einzelnen Zweck das richtig zusammengesetzte und bearbeitete Material wählen, aber auch Mittel und Wege finden, um sie in allen Fällen mit Sicherheit herstellen zu können. Hier aber müssen wir neben der chemischen Prüfung auch die mikroskopische (die noch lange nicht genug Berücksichtigung findet) heranziehen.

Fassen wir nun das eben besprochene zusammen, so lassen sich unsere Aufgaben, wie ich im vorigen Jahre am Züricher Kongresse entwickelte, in ihrem weitesten Umfange kurz wie folgt skizzieren:

Wir haben

1. die Ungleichheit der Probematerialien zu studieren und uns — sowohl mit Rücksicht auf diese Ungleichheiten, als auf etwaige, durch die Verkleinerungsvorrichtungen bewirkte Verunreinigungen — über die Art des Probenehmens zu vereinbaren;

2. mindestens die wichtigsten Bestimmungsmethoden für alle in Eisen und Stahlmaterialien auftretenden Bestandteile (einschliesslich Schlacken und Gaseinschlüsse) eingehend zu prüfen und unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen miteinander zu vergleichen. — Hiebei können wir entweder bei dieser Vergleichung stehen bleiben, oder zur Aufstellung von Normalmethoden schreiten. Jedenfalls aber müssen wir hiebei zwischen Methoden für die Betriebscontrole u. s. w., bei welchen in erster Linie die Raschheit der Ausführung in Frage kommt, und die wir als Betriebsproben bezeichnen wollen, und zwischen für alle übrigen Zwecke bestimmten analytischen Methoden, bei welchen Richtigkeit die Hauptbedingung ist, unterscheiden;

3. dürfen wir uns nicht allein auf Bausch- oder Elementaranalysen beschränken, sondern müssen unser Augenmerk auch auf solche Methoden richten, welche es gestatten, die verschiedenen Formen

[1]) Jüptner, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1889, p. 208.

Digitized by Google

und Verbindungen, in welchen die einzelnen Bestandteile in den technischen Eisensorten auftreten können, zu unterscheiden und quantitativ zu bestimmen.

Nach all dem Angedeuteten ist unsere Aufgabe eine ganz ausserordentlich umfangreiche. Sie ist so umfangreich, dass es sich kaum empfehlen wird, alle die auftauchenden Fragen gleichzeitig in Angriff zu nehmen. Es dürfte besser sein, eine successive Lösung derselben zu erstreben und uns für den ersten Anfang auf folgende Punkte zu beschränken:

1. Studien über die Ungleichheit der Probematerialien und Beschlussfassung über die Art des Probenehmens.

2. Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Hauptbestandteile, also etwa Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel, Phosphor, Kupfer.

3. Da ja, wie erwähnt, die Grösse der Atomgewichtszahlen, welche den Analysenberechnungen zu Grunde gelegt werden, wenigstens in gewissen Fällen auf die Resultate von erheblichem Einflusse sind, entweder eine — vielleicht vorläufige — Einigung über die zu benützenden Werte zu erzielen, oder etwa die bei den zu studierenden Methoden in Betracht kommenden Atomgewichte zu revidieren.

Um eine einheitliche Beurteilung der zu prüfenden Methoden zu ermöglichen, dürfte es wohl nicht unzweckmässig sein, von vorne herein die allgemeinen Grundsätze festzustellen, nach welchen dieselbe zu erfolgen hätte. — Mancher des hieher gehörigen hat schon früher Erwähnung gefunden, so dass ich mich hier auf einige Bemerkungen beschränken kann.

Nun dürfen wir nicht vergessen, dass wir in erster Linie für die Praxis arbeiten, und dass selbst für unsere wissenschaftlichen Bestrebungen (die wir ja gleichfalls in den Dienst der Praxis stellen wollen) sehr langwierige und umständliche Methoden keinen, oder doch nur geringen Wert besitzen. Handelt es sich doch auch in diesem Falle meist nicht so sehr um einzelne Analysen, als um ein — in vielen Fällen sehr umfangreiches Analysenmaterial, das den weiteren Studien zu Grunde zu legen ist.

Aber auch theoretische Betrachtungen lassen — alle anderen Bedingungen gleich gesetzt — einfache Methoden empfehlenswerter erscheinen, als komplizierte; denn jede Operation bringt Fehlerquellen mit sich; je mehr Operationen also durchzuführen sind, und je länger sie dauern, mit desto mehr Fehlerquellen, also auch voraussichtlich mit desto grösseren Fehlern werden wir es zu thun haben.

Es sei mir gestattet, auch hier ein Beispiel anzuführen. Von

Digitized by Google

einer Seite wurde folgende Phosphorbestimmungsmethode empfohlen: der Phosphor wird aus salpetersaurer Lösung als Ammoniumphosphormolybdat gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt, filtriert, abermals gelöst und schliesslich mit Uranacetat titriert. Da muss man sich denn doch billig darüber wundern, warum nicht gleich das Phosphormolybdat oder doch wenigstens der Magnesianiederschlag gewogen wird!

Wenn wir auch zwischen Betriebsproben und präzisen analytischen Methoden zu unterscheiden haben, so ist es doch natürlich vorteilhaft, wenn eine Methode die guten Eigenschaften beider gleichzeitig besitzt, also für beide Zwecke geeignet ist.

Nicht zu übersehen ist, dass persönliche Gewandtheit, individuelle Veranlagung, oder andere Umstände den einen Analytiker diese, den anderen jene Methode vorziehen lassen. Es ist dies ein Umstand, dessen Berücksichtigung mir geeignet scheint, die persönlichen Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, und ich würde es daher für zweckmässig halten, wenn die einzelnen Kommissionen bestrebt sein würden, für jedes Element mehrere, auf möglichst verschiedener Basis beruhende Methoden zu prüfen und sowohl ihre absolute als relative Verlässlichkeit zu ermitteln.

Hier möge darauf hingewiesen werden, dass es durchaus nicht unsere Aufgabe sein kann, Normalmethoden aufzustellen, die überall, unter allen Umständen und zu allen Zeiten zur Anwendung zu kommen haben. Im Gegenteil muss es jedem Chemiker überlassen bleiben, zu arbeiten, wie er es am besten hält, und muss doch auch den Fortschritten der Wissenschaft, die gerade in unserer Zeit ganz ausserordentliche sind, Rechnung getragen werden. Hingegen sollen für jede Bestimmung womöglich mehrere verschiedene Methoden aufgestellt und deren gegenseitiges Wertverhältnis ermittelt werden. Diese Methoden sollen als einheitliche Methoden beim Vergleiche der von jedem einzelnen Chemiker benutzten, resp. von neu auftauchenden Methoden dienen, und zur Aufklärung von Analysendifferenzen zwischen verschiedenen Laboratorien dienen. Um aber den wissenschaftlichen Fortschritten Rechnung zu tragen, hätte unsere Kommission, bezw. die zu errichtenden einzelnen Subkommissionen einen permanenten Charakter zu erhalten und die im Verlaufe der Zeit neu auftauchenden Methoden von Fall zu Fall in den Kreis ihrer Untersuchungen einzubeziehen.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

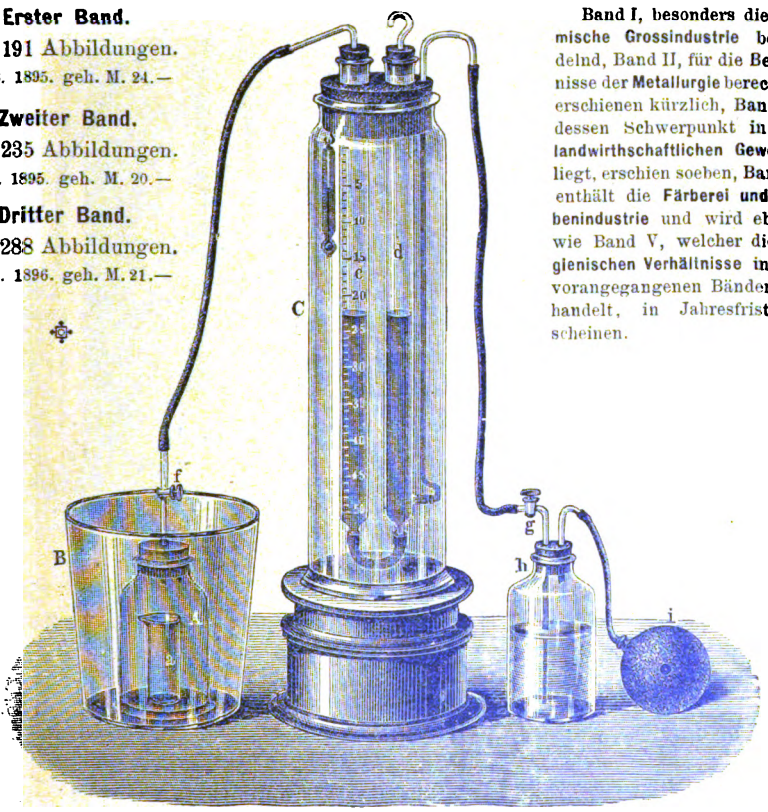
Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Erster Band.
Mit 191 Abbildungen.
gr. 8. 1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.
Mit 235 Abbildungen.
gr. 8. 1895. geh. M. 20.—

Dritter Band.
Mit 288 Abbildungen.
gr. 8. 1896. geh. M. 21.—

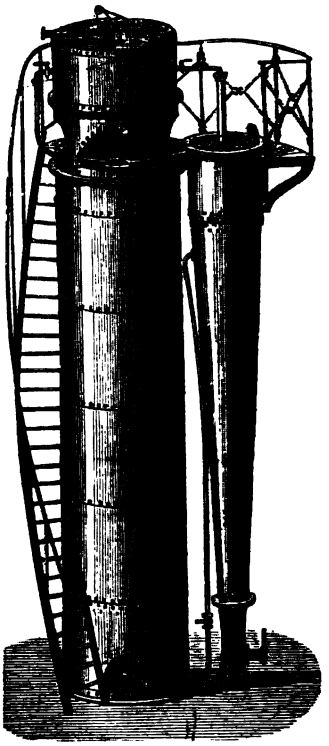


Band I, besonders die **chemische Grossindustrie** behandelnd, Band II, für die **Bedürfnisse der Metallurgie berechnet**, erschienen kürzlich, Band III, dessen Schwerpunkt in den **landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, erschien soeben, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie** und wird ebenso wie Band V, welcher die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen Bänden behandelt, in Jahresfrist erscheinen.

Die **„Chemiker-Zeitung" 1895 Nr. 40** äussert sich über Band I wie folgt: Das vorliegende **Handbuch nimmt eine Mittelstellung** ein zwischen den kleineren Lehrbüchern und den grösseren **vielbändigen** Werken der chemischen Technologie und soll demgemäss sowohl vorgeschrittenen **Studirenden, als auch dem Praktiker** zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. Der Herausgeber ist in diesem Werke im Allgemeinen von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie" eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel eine möglichst selbstständige, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Digitized by Google

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fachmännern, die zum grossen Theile in der Praxis stehen, war es möglich, ein wirklich praktisches Werk zu schaffen. Wenn auch nicht alle Capitel unter einander gleichwerthig sind, denn der eine der Mitarbeiter hat sich einer grösseren Ausführlichkeit befleissigt, als der andere, so ist doch in dem Handbuche, dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk von unverkennbar praktischem Werthe dargeboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Die einzelnen Gegenstände sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige geschichtliche Notizen gegeben werden, hierauf folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über ihr Vorkommen und die Methoden zu deren Untersuchung. Die technischen Operationen, die Apparate, besondere Vorsichtsmassregeln finden eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bildlich dargestellt, die Eigenschaften der Producte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind im Allgemeinen ausführlich beschrieben, auch sind die wirthschaftlichen, sowie die statistischen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige nach Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue werthvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesammtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.



Die **„Chemiker-Zeitung" 1895, Nr. 61**, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie" haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capitel findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesammtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesammtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirthschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermaassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbändige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capitel sind geschichtliche Notizen über die Entwickelung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirthschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen. **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1895.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzelsheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Hattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Leoben (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Landgerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band. * 7. u. 8. Heft.

Die Abwässer der Fabriken

von

Dr. Hans Benedict.

MIT 14 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 2 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Die Unschädlichmachung
der
Abwasser in Württemberg
von

Hofrath **Dr. H. Spindler**

Docent an der technischen Hochschule in Stuttgart.

8. 1896. geh. 5 Mark.

Es wird hier eine ungemein wichtige Frage aufgerollt, welche das allgemeinste Interesse in hohem Grade erregen muss; namentlich sind die Massnahmen zur Abwasserverbesserung beachtenswerth. Industrielle, Gemeindekorporationen, Medicinalbeamte werden dem Verfasser lebhaft Dank wissen für diese vorzügliche, den allgemeinen Interessen in so vorzüglich praktischer Weise dienende Publikation. **Neueste Erfindungen und Erfahrungen, XXIII. Jahrg., Heft 8.**

Der Staat ist verpflichtet, Sorge zu tragen, dass die von der Natur gegebene Beschaffenheit des Wassers durch die Benützung der Menschen möglichst wenig verschlechtert werde. Hiezu gibt nun das vorliegende Werk auf Grund einer reichen Erfahrung die werthvollsten Winke. Ein vorzüglicher Abschnitt bringt Vorschläge zu einem württ. Abwassergesetz, die nach allen Seiten hin gerecht und billig erscheinen. **Schwäb. Merkur 30. IV. 1896.**

Das Buch bietet namentlich Besitzern und Leitern von Färbereien, Gerbereien, Bleichereien und verwandten gewerblichen Unternehmungen viel Bemerkenswerthes.

Färber-Zeitung, Jahrg. 1895 96.

Digitized by Google

Die Abwässer der Fabriken.

Von

Dr. Hans Benedict.

Mit 14 Abbildungen.

Die im allgemeinen Interesse liegende Verhütung von Verunreinigungen der öffentlichen Wasserläufe, also der Flüsse und Bäche, hat in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit weiter Kreise, hauptsächlich industrieller und behördlicher, erregt, da eine starke Schädigung sowohl in sanitärer als gewerblicher Hinsicht fühlbar wurde. Einzelne Fälle solcher Schädigungen oder wenigstens Belästigungen sind vorgekommen, solange man überhaupt von einer Industrie reden kann; doch dieselben nahmen rasch zu und bereits 1880 konnte Reichard (Das Trinkwasser) von „unhaltbaren Zuständen" sprechen. Anfangs stand man der ganzen Frage ziemlich ratlos gegenüber, da es an jeder Grundlage fehlte, den Grad oder auch nur die Ursache solcher Verunreinigungen festzustellen (J. König). Dass manche Flüsse, Quellen, Brunnen schon von Natur aus ein Wasser lieferten, welches nicht als rein bezeichnet und weder als Trinkwasser, noch für zahlreiche gewerbliche Zwecke benutzt werden konnte, war bekannt; hiefür konnte niemand verantwortlich gemacht werden. Allmählich aber wurden mehr und mehr die nachteiligen Einflüsse der verschiedenartigen Abfälle und Abflüsse, welche die schnelle Vergrösserung der Städte, die wachsende Bevölkerung und der gewaltige Aufschwung der Industrie mit sich brachte, erkannt und lenkten die ganze Frage in andere Bahnen: während man sich lange damit quälte, das Flusswasser durch allerlei Manipulationen wieder brauchbar zu

Digitized by Google

machen, hat es sich nun als zweckentsprechender, notwendiger und vor allem als möglicher herausgestellt, die Verunreinigung zu verhüten, nicht zum geringsten Teile im Interesse der Fischzucht; da erstere vollständig von örtlichen Verhältnissen abhängt, entwickelte sich alsbald eine gewisse Klassifikation der Ursache derselben. Die erwähnten Abgänge und Abfälle, jetzt allgemein als „Abwässer" bezeichnet, zerfallen zunächst in zwei grosse Abteilungen:

1. solche mit hauptsächlich organischen (stickstoffhaltigen) Bestandteilen,

2. mit vorwiegend anorganischen.

Zu den ersten gehören alle städtischen Kanalisationsabgänge, welche der Hauptsache nach aus Fäkalien, daneben aus den Abflüssen von Schlächtereien, Gerbereien, Brauereien etc. bestehen. Ferner die Abwässer von Zucker-, Stärke-, Leim- und anderen Fabriken und Gewerben, welche pflanzliche oder animalische Rohstoffe verarbeiten. Die zweite Abteilung umfasst die Abwässer aus der gesamten Montanindustrie (Bergwerken, Kohlengruben, Kaliwerken, Salinen), der Soda- und Säurefabriken, der chemischen Kleinindustrie und der grossen Zahl der Anlagen für Metallverarbeitung. Eine scharfe Trennung beider Abteilungen ist natürlich nicht möglich und auch nicht notwendig.

Die städtischen Abwässer erfordern eine besondere Aufmerksamkeit wegen ihrer vorwiegend sanitären Bedeutung und schon insofern eine Absonderung, als sie nicht nur für die Flussverunreinigung, sondern als überhaupt gefährlich in Betracht kommen. Die Abwässer der Montanindustrie haben die Eigentümlichkeit, meist in solchen Mengen und von einer solchen Beschaffenheit (starken Konzentration) aufzutreten, dass ihre Reinigung kaum, sondern nur die beste Beseitigung in Frage kommen kann.

Es verbleibt somit eine Anzahl von Abwässern, die eine verschiedenartige, mitunter wechselnde Beschaffenheit zeigen und deren Reinigung oder Verwertung meistens möglich ist, die aber nicht nach gleichen Grundsätzen, sondern ganz speziell nach ihrer Herkunft behandelt werden müssen. Der grössere Teil derselben stammt aus „Fabriken". Entsprechend diesem sehr allgemeinen Begriffe ist die im folgenden gegebene Zusammenstellung aufzufassen.

Es ist zweifellos, dass das grosse allgemeine Interesse und Verständnis, welches in den letzten 10 Jahren der Abwasserfrage entgegengebracht wird, hauptsächlich dem 1887 von J. König veröffentlichten preisgekrönten Werke: „Die Verunreinigung der Gewässer"

Digitized by Google

zu verdanken ist. In demselben wurde zum ersten Male eine kritische Uebersicht des umfangreichen Materials geboten, und damit weiteren Arbeiten der Weg geebnet. — Während 1867 und in den darauf folgenden Jahren die wissenschaftliche Deputation für Medizinalwesen in Preussen sich noch auf die Forderung beschränken musste, dass unreine Wässer nicht in öffentliche Stromläufe gelassen werden dürften, vermochte dieselbe 1888 — unter dem Einflusse des Königschen Werkes — folgende bedeutungsvolle Beschlüsse über die Flussverunreinigung zu fassen[1]):

Vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege ist es erforderlich, dass die Verwaltungsbehörden bei den Anordnungen zur Verhütung einer gemeinschädlichen Verunreinigung der öffentlichen Wasserläufe folgende Grundsätze beachten:

I. Gemeinschädliche Verunreinigungen öffentlicher Wasserläufe entstehen:

1. Durch Infektionsstoffe,
2. durch fäulnisfähige Stoffe,
3. durch toxisch wirkende Stoffe,
4. durch andere Stoffe, welche die Verwendung des Flusswassers zum Trinken, zum Hausgebrauch, in der Landwirtschaft oder in der Industrie beschränken, oder die Fischzucht gefährden.

1. Infektionsstoffe können enthalten alle aus den menschlichen Wohnungen oder deren Umgebung herrührenden Schmutzwässer, also nicht bloss die Fäkalien, sondern alle im menschlichen Haushalte gebrauchten und aus demselben wieder zu entfernenden Wässer, sowie die Niederschlags- und Reinigungswässer von Höfen, Strassen und Plätzen. Das Gleiche gilt von den Abgängen aus Schlächtereien und aus solchen Gewerbebetrieben, welche Lumpen, Felle, Haare oder tierische Abfälle verarbeiten. Die Verwaltungsbehörden haben deshalb dafür Sorge zu tragen, dass alle solche Schmutzwässer und Abgänge den öffentlichen Wasserläufen, soweit dies irgend thunlich, erst zugeführt werden, nachdem sie zum Zwecke der Unschädlichmachung einem von der Aufsichtsbehörde als geeignet anerkannten Verfahren unterworfen worden sind.

2. Hinsichtlich der unter 1. gedachten Schmutzwässer und derjenigen aus gewerblichen Anlagen, welche nicht unter 1. fallen, aber fäulnisfähige Stoffe enthalten, ist darauf zu achten, dass solche den öffentlichen Wasserläufen erst in völlig geklärtem Zustande zuge-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. **160**, 598.

Digitized by Google

führt und in den letzteren soweit verdünnt werden, dass eine stinkende Fäulnis später nicht eintreten kann. —

Alle Abwässer dieser Art, auch die Strassenwässer, sind fäulnisfähig und demgemäss zu behandeln. — Die Feststellung von Grenzwerten für den Gehalt der gereinigten Abwässer an fäulnisfähigen Stoffen verschiedener Art, mit Rücksicht auf Temperatur und Bewegung des Wassers, ist notwendig. — Vorläufig ist der zulässige Grad der Verunreinigung danach zu bemessen, dass unverkennbare Anzeichen stinkender Fäulnis, wie Geruch und Entwickelung von Gasblasen auch beim niedrigsten Stand des Flusswassers und bei höchster Sommertemperatur fehlen müssen. — Die getrennte Beseitigung der Fäkalien macht die übrigen Schmutzwässer nur unwesentlich weniger fäulnisfähig.

3. Toxisch wirkende Stoffe kommen nach den gegenwärtigen Erfahrungen nur als mineralische Gifte (Arsenik, Blei) und bei den gewerblichen Abwässern in Betracht. Sehr geringe Mengen sind unschädlich. Es wird darauf Bedacht zu nehmen sein, dass die Grenze durch Sachverständige festgesetzt wird, innerhalb deren die Zuführung solcher Stoffe in die öffentlichen Wasserläufe zulässig sein würde.

4. Auch durch andere als die unter 1. bis 3. bezeichneten Stoffe können Wasserläufe so verunreinigt werden, dass das Wasser zum Gebrauch als Trink- und Wirtschaftswasser, für die Industrie und für die Landwirtschaft ungeeignet wird oder die Fischzucht gefährdet. Es gilt dies insbesondere für Zuflüsse von Färbereien, Soda-, Gas- und anderen chemischen Fabriken, für Abgänge von Paraffin- und Petroleum, heisse Kondensationswässer, Chemikalien, welche zur Klärung und Desinfektion von Abwässern gedient haben u. s. w. Entscheidend für die Frage, ob die Zuführung dieser Abwässer in die Flüsse mit Rücksicht auf so geartete Stoffe erst von einer vorhergehenden Reinigung abhängig zu machen sei, bleibt der Satz, dass das Flusswasser in seiner Klarheit, Farblosigkeit, in Geschmack, Geruch, Temperatur und Gehalt an gelösten Mineralstoffen (Härte) nicht wesentlich verändert sein darf. — Allgemein anwendbare, in bestimmten Zahlen ausgedrückte oder die Grenze sonst genau bezeichnende Bestimmungen darüber, wann dies anzunehmen sei, sind bis jetzt bei uns nicht aufgestellt. Da übrigens die Rücksicht auf die Gesundheit dabei nur selten in erheblicher Weise und nur mittelbar, meist aber nur Vermögensobjekte in Betracht kommen, werden die verschiedenen Interessen in ihrer Wichtigkeit

Digitized by Google

gegeneinander verständig abzuwägen sein. — Insofern Flusswasser als Trinkwasser verwendet werden soll, ist es wünschenswert, dass die für die zulässigen Veränderungen festzustellenden Grenzwerte dabei zur Anwendung kommen.

II. 1. Die Haushaltungs- und Abtrittwässer, sowie die Niederschlagswässer von Höfen, Strassen und Plätzen können nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen mit den nachstehend dargelegten Massgaben so vollständig wie nötig gereinigt werden:

a) sie werden durch das Berieselungsverfahren von Infektionsstoffen und fäulnisfähigen Stoffen so weit befreit, dass die Ableitung der Rieselwässer in öffentliche Wasserläufe ohne weiteres geschehen kann;

b) sie werden durch geeignete, mit mechanischen Einrichtungen verbundene chemische Verfahren (Aetzkalk in Verbindung mit anderen Fällungsmitteln) von Infektionsstoffen und suspendierten fäulnisfähigen Stoffen vollständig, von gelösten fäulnisfähigen Stoffen aber nur teilweise befreit. Um nachträgliche Fäulnis zu verhüten, muss die Menge des Flusswassers ausreichen, die gelösten Stoffe gehörig zu verdünnen; andernfalls muss das Wasser noch einen genügenden Zusatz eines fäulniswidrigen Mittels wie Kalk u. s. w. erhalten. Die Reinigung muss in zweckmässig angelegten einheitlichen Anstalten geschehen. — Durch die Anhäufung von Schlammmassen dürfen neue Schädigungen nicht hervorgerufen werden.

2. Die unter 1. aufgestellten Sätze gelten für gewerbliche Abwässer in gleicher Weise.

3. Notauslässe von Kanalisationsanlagen sind bei beiden Verfahren (1a und 1b) zulässig; der Ort ihrer Anlage, ihre Zahl und ihre Benutzung sind zu controlieren; Zahl und Benutzung möglichst einzuschränken.

4. Die gesamten Reinigungsverfahren müssen fortlaufend auf ihre ausreichende Wirksamkeit controliert werden.

5. Die wissenschaftliche Deputation nimmt davon Abstand, für die Reinigung der Abwässer von den unter Abschnitt I, Nr. 4 aufgeführten Stoffen Vorschläge zu machen; aus demselben Grunde, aus welchem solche Vorschläge in betreff der anorganischen Verunreinigungen von ihr nicht gefordert worden sind.

III. Ob ein Fluss durch Infektionsstoffe so verunreinigt ist, dass eine Abhilfe des bestehenden Zustandes erforderlich wird, kann man auf Grund einer bakteriologischen Untersuchung des Flusswassers an den verschiedenen dabei in Betracht kommenden Stellen im Ver-

Digitized by Google

gleich mit den Abwässern an dem Punkt, an welchem sie in den Fluss eingeleitet werden, erkennen. Ausserdem wird das Auftreten einer Infektionskrankheit, welche auf Benutzung des Wassers zurückzuführen ist, dabei sehr entscheidend mitsprechen, es darf aber bis dahin mit der Abhilfe nicht gewartet werden. — Schliesslich kann auch die Thatsache, dass solche Abgänge, von denen zu befürchten ist, dass sie zur Entstehung von Infektionskrankheiten Anlass geben und welche noch nicht desinfiziert in einen Fluss gelangen, ein amtliches Einschreiten erfordern. Dies wird insbesondere der Fall sein, wenn die Abgänge aus Krankenhäusern, Waschanstalten oder aus Wohngebäuden mit infektionskranken Personen herrühren. Das Vorhandensein fäulnisfähiger Stoffe im Uebermasse wird man daran erkennen, dass das Flusswasser erheblich gefärbt oder verschlammt oder stinkend wird. Das Aufsteigen von Gasblasen aus dem am Boden des Flusses abgelagerten Schlamm ist ein untrügliches Kennzeichen eines Zustandes, welcher der Abhilfe bedarf. Ob toxisch wirkende Stoffe in einem Umfange vorhanden sind, welcher Abhilfe notwendig macht, wird im Einzelfall durch sachverständige Prüfung zu ermitteln sein. — Ob endlich andere derartige Stoffe sich in den einem Flusse zugeführten Abwässern befinden, wird aus den eingetretenen unverkennbaren Missständen sich ergeben.

IV. Die Beurteilung einer geplanten Anlage in Bezug auf die zu erwartende gemeinschädliche Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe hat in jedem einzelnen Falle unter Berücksichtigung der voraussichtlich produzierten Schmutzwässer und der beabsichtigten Vorkehrungen zur Reinigung derselben auf Grund der in obigen Thesen aufgestellten Grundsätze zu geschehen.

V. Es ist wünschenswert, dass eine Kommission eingesetzt wird, welche dafür zu sorgen hat, dass die noch fehlenden wissenschaftlichen Unterlagen für eine definitive Regelung der Massnahmen zur Reinhaltung der öffentlichen Wasserläufe beschafft werden.

Durch diese Beschlüsse wurde der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands veranlasst, in seiner Generalversammlung 1889 folgende Sätze aufzustellen[1]):

1. Eine generelle Behandlung der Abwässerfrage muss als eine Unmöglichkeit bezeichnet werden. Natur und Menge der Abwässer, Wassermengen des Flusses, Strömung, örtliche Lage der Fabrik, Bodenverhältnisse, bisherige Verwendung der Flusswässer u. a. m.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 497.

Digitized by Google

werden in jedem einzelnen Falle zu erwägen sein und für den einzelnen Fall die Entscheidung geben müssen.

2. Die Ableitung der Fabrikabwässer in die Flüsse ist notwendig und berechtigt. Die Flüsse sind als die natürlichen Ableiter der Abwässer anzusehen und zu benutzen, wobei in jedem einzelnen Falle die Bedingungen zu prüfen und festzustellen sind; insbesondere zu berücksichtigen ist der Einfluss der Wassermenge der Flüsse und Bäche auf die Unschädlichmachung der Abwässer durch Verdünnung, durch chemische Einwirkung, durch vegetabilische und animalische Lebensprozesse.

3. Die Feststellung allgemeiner Grenzwerte des Gehaltes an schädlichen Bestandteilen der Abwässer beim Eintritt in die Flussläufe ist nicht durchführbar, weil solche Grenzwerte jeweilig den besonderen Verhältnissen des einzelnen Falles anzupassen sind.

4. Die Entstehung epidemischer Krankheiten durch Fabrikabwässer ist bisher nicht nachgewiesen.

5. Die Industrie erkennt im übrigen grundsätzlich ihre Verpflichtung an, nach Massgabe der durch Wissenschaft und Praxis gegebenen Mittel Belästigungen durch Abwässer nach Möglichkeit zu vermeiden oder zu vermindern. Gleichzeitig aber ist eine Abwägung der Interessen geboten und bei entgegenstehenden und nicht zu versöhnenden das wirtschaftlich grössere zu schützen.

6. Zur Herbeiführung einer einheitlichen und gleichmässigen Behandlung von bezüglichen Streitfragen erscheint die Schaffung einer gewerblich-technischen Reichsbehörde geboten.

Diesen beiderseitigen Thesen fügt F. Fischer, eine anerkannte Autorität, folgendes hinzu:

„Aus den Beschlüssen der Deputation folgt, dass nach Ansicht der Aerzte von den Abwässern der chemischen Industrie, falls sie nicht giftige Metalle (Arsen, Blei) enthalten, nur diejenigen unmittelbar gesundheitsschädlich sein können, welche von Lumpen, Fellen und tierischen Abfällen stammen, also aus Gerbereien, Abdeckereien und einigen Papierfabriken, weil für diese die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass Krankheitskeime (Milzbrand) hineingelangen. Im Hinblick auf die Untersuchung von Esmarch[1]) ist aber selbst in diesem Falle eine Gefahr doch wohl kaum denkbar. Wo aber gegründeter Verdacht vorliegt, wird es nicht so sehr schwer sein, für diese Ausnahmefälle entsprechende Abhilfe zu treffen. Den Abwässern

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 594.

Digitized by Google

der Stärke- und Zuckerfabriken, Bierbrauereien u. dergl. kann man höchstens vorwerfen, dass sie die Entwickelung der durch Abwässer des menschlichen Haushaltes zufällig hineingelangten Krankheitskeime begünstigen können. Sie bilden aber gleichzeitig einen noch geeigneteren Nährboden für die zahllosen Fäulnisbakterien, welche die spezifischen Krankheitskeime der städtischen Abwässer unterdrücken, wie Cunningham[1]) und andere gezeigt haben, so dass sie also in dieser Richtung eher nützen als schaden. Hieraus ergibt sich aber auch schon, wie völlig verkehrt es ist, den Abfluss eines gewerblichen Abwassers oder dessen Reinigung von der Keimfreiheit abhängig machen zu wollen[2]). Wenn man ferner annehmen wollte, dass die Fäulnisprodukte den Menschen zur Aufnahme von Krankheitskeimen geeigneter machen, so kann dieses doch wohl erst eintreten, wenn der Grad der erheblichen Belästigung mindestens erreicht ist. Dieser lässt sich aber nur unter Berücksichtigung aller näheren Umstände der fraglichen Betriebe u. s. w. feststellen. Für die Abwässer der chemischen Industrie ist daher nur das Urteil des sachverständigen Chemikers massgebend. Satz 4 der Schlusssätze des Fabrikantenvereins wäre daher wohl besser fortgeblieben. — Zuzustimmen ist dem Satz 5, das heisst der Verpflichtung, Belästigungen und Schädigungen durch Abwässer nach Möglichkeit zu vermeiden. — Festzuhalten ist jedenfalls, dass die Flüsse die natürlichen Abflusskanäle für alles Wasser sind und die Aufgabe haben, der Industrie und den Haushaltungen ein geeignetes Brauchwasser zu liefern, während die Fische in demselben ganz nebensächlich sind. — Fragen wir nun, welche Beschaffenheit ein Abwasser haben muss, um diese Forderung zu erfüllen, so liegt die Aufstellung von Grenzwerten allerdings sehr nahe, wie sie ja auch die wissenschaftliche Deputation als notwendig bezeichnet. Diesen Weg hat man thatsächlich in England längst eingeschlagen. So wurde 1870 die Forderung gestellt[3]), dass keine Flüssigkeit in die Flussläufe zu lassen sei, welche:

a) im Liter mehr als 30 mg suspendierte unorganische oder 10 mg suspendierte organische Stoffe enthält;
b) im Liter mehr als 20 mg organischen Kohlenstoff oder 3 mg organischen Stickstoff in Lösung enthält;
c) bei Tageslicht eine bestimmte Farbe zeigt, wenn sie in eine

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. p. 504 u. 545.
[2]) R. Koch, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 687.
[3]) F. Fischer, Verwertung der städtischen und Industrieabfallstoffe Leipzig 1875, p. 165.

Digitized by Google

Schicht von 30 mm Tiefe in ein Porzellangefäss gebracht wird;

d) im Liter mehr als 20 mg eines Metalles mit Ausschluss von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in Lösung enthält;

e) im Liter, gleichviel ob gelöst oder suspendiert, mehr als 0,5 mg Arsen als solches, oder in irgend einer Verbindung, enthält;

f) nach Ansäuerung mit Schwefelsäure im Liter mehr als 10 mg freies Chlor enthält;

g) im Liter mehr als 10 mg Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder als lösliches Sulfid enthält;

h) im Liter mehr Säure enthält, als 2 g Chlorwasserstoffsäure entspricht;

i) im Liter mehr Alkali enthält, als 1 g Aetznatron entspricht.

In dem englischen Gesetz von 1886 wird unterschieden, ob das Abwasser in Flüsse geleitet wird, deren Wasser für den Wasserbedarf von Städten und Dörfern verwendet wird (I) oder nicht (II); das Abwasser darf dann höchstens enthalten (Milligramm in Liter):

	I.	II.
Schwebende Stoffe, organische . . .	10	20
Schwebende Stoffe, unorganische . . .	30	50
Organischer Kohlenstoff	20	20
Organischer Stickstoff	3	10
Metalle (ausser Ca, Mg, K, Na) . . .	20	—
Arsen	0,5	—
Freies Chlor (nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure)	10	20
Schwefel (als H_2S und lösliche Sulfide)	10	20
Freie Säuren (als HCl berechnet) . .	20	100
Freies Alkali (als NaOH berechnet) . .	20	20
Erdöl oder ölige Kohlenwasserstoffe .	0,5	0,5

Als Vergleichswerte mögen diese Zahlen unter Umständen verwendbar sein, nimmermehr als Grenzwerte.

Fliesst z. B. das Abwasser I in einen Bach, welcher nur 5 bis 10mal so viel Wasser enthält, so wird das Bachwasser trotzdem für die meisten Zwecke unbrauchbar, während das den milderen Bestimmungen entsprechende II bei millionenfacher Verdünnung völlig verschwindet. Für fäulnisfähige Abwässer ist ferner die Jahreszeit (z. B. bei Zuckerfabriken), das Gefälle des Wassers, Stauwerke u. dergl. von sehr grossem Einflusse. Es ist ferner zu berücksichtigen, zu welchen Zwecken das Flusswasser verwendet werden soll; für häus-

Digitized by Google

liche Zwecke, für Gärungsgewerbe u. dergl. sind besonders die faule
den organischen Stoffe, für Wäschereien, Dampfkesselbetrieb u. derg
die Härte, für Färbereien, Bleichereien u. dergl. ausserdem die Metal
salze zu berücksichtigen u. s. w. So bequem daher Grenzwerte für Al
wasser auch für den „grünen Tisch" sein mögen, für den Fachman
sind sie ganz unannehmbar. Ob eine (erhebliche) Belästigung od
eine Schädigung durch ein gewerbliches Abwasser stattfindet und w
diese Uebelstände zu vermeiden sind, lässt sich nur unter Berücksichtigung aller näheren Umstände durch sachverständige Chemiker entscheiden.

Auch Fleck[1]) meint, dass vielfach die sogenannten städtische Kanalwässer mehr zu fürchten seien, als die Industrieabwässer. Das Gutachten der wissenschaftlichen Deputation bestätigt diesen Schluss ebenfalls. Während nun aber Art und Weise der städtischen Abwässer einigermassen bekannt sind[2]), fehlt es noch recht sehr an brauchbaren Vergleichszahlen für Industrieabwässer und deren Reinigung, weil die Untersuchung in zu verschiedener Weise ausgeführt wird[3]), besonders aber, weil die Proben falsch[4]) genommen werden (in einem Gutachten über die Wasserreinigung in Halle soll z. B. das Wasser vor der Reinigung 1598 mg, nach der Reinigung mit Kalk und Thonerdesulfat nur 305 mg Chlor enthalten haben). Dieser Vorwurf ist auch den S. 595 l. c. angegebenen Analysen zu machen, welche daher auch so wenig Beweismittel lieferten, dass als ausschlaggebend der makroskopische Befund[5]) angesehen wurde; mit dieser Art der Beweisführung können wir uns doch wohl nicht einverstanden erklären. (Siehe unter Stärkefabriken, p. 358 d. Sch. In den meisten Abwasseranalysen fehlt der Gesamt- bezw. der organisch Stickstoff (wohl am besten nach Kjeldahl zu bestimmen), in sehr vielen auch das Chlor[6]), welches besonders zur Beurteilung von Analysen vor und nach der Reinigung unentbehrlich ist[7]).

Seit 1876 ist in England die Flussverunreinigung Gegenstand eines besonderen Gesetzes geworden. Gewerberat G. Wolff ist d

---

[1]) 12. u. 13. Jahresbericht der königl. chemischen Zentralstelle, Dresden 18
[2]) F. Fischer, Die menschlichen Abfallstoffe, Braunschweig 1882.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 595.
[4]) p. 160 l. c.
[5]) p. 596 l. c.
[6]) Dies fehlt auch in der Denkschrift über Zuckerfabriken (Verhandl. Vereins f. Gewerbefl. 1884, p. 381).
[7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 160.

Digitized by Google

Ansicht, dass dieses Gesetz auch das für deutsche Verhältnisse passende Mass so genau trifft, dass es mit entsprechender Modifizierung für die deutsche Verwaltungsorganisation direkt zur Anwendung gebracht werden könnte. In einigen Bundesstaaten ist man schon entsprechend vorgegangen, namentlich in Baden und Sachsen. Seit 1886 ist obiges Gesetz wieder aufgehoben und durch ein erheblich verbessertes ersetzt worden. Als massgebend in Deutschland ist die Anschauung des Reichsgerichtes anzusehen. Nach dem Artikel 39 des zweiten Entwurfes des Bürgerlichen Gesetzbuches soll die Regelung des Wasserrechtes in vollem Umfange der Landesgesetzgebung vorbehalten bleiben. Dieser Artikel, unter welchen auch die Abwässer fallen, entspricht sicherlich nicht den allgemeinen Interessen, jedoch war eine Aenderung desselben bei der Eile, mit welcher die Vorlage zum Bürgerlichen Gesetzbuche im Reichstage erledigt worden ist, nicht zu erwarten.

Für die Untersuchung und Beurteilung der Abwässer macht F. Fischer[1]) folgende sehr bemerkenswerte Vorschläge, welche die allgemeine Zustimmung der kompetenten Stellen gefunden haben:

„1. Probenahme. Die Proben sind von einem mit der Art des fraglichen Betriebes vertrauten sachverständigen Chemiker zu entnehmen. Werden die Proben von einem anderen Chemiker untersucht, so wird das Gutachten von beiden gemeinschaftlich abgegeben.

Die Entnahme einer einzigen Probe ist nur dann zulässig, wenn die Beschaffenheit des fraglichen Wassers immer gleichmässig ist, was nur selten der Fall sein wird. Sonst sind so viel Einzelproben zu nehmen (und diese getrennt oder gemischt zu untersuchen), dass das Endergebnis den thatsächlichen Verhältnissen durchaus entspricht. Besonders bei Beurteilung von Reinigungsverfahren ist die Probenahme so einzurichten, dass die genommenen Proben einander wirklich entsprechen.

Bei der Probenahme soll der Sachverständige alle näheren Umstände: die äusseren Merkmale des Wassers, Geruch, Menge der Zuflüsse, Beschaffenheit des Wasserlaufes, in welche sich dieselben ergiessen, Umgebung u. s. w. berücksichtigen. Es ist dringend zu empfehlen, an Ort und Stelle einen oder mehrere charakteristische Bestandteile des Wassers in kurzen Zwischenräumen zu bestimmen

[1]) Das Wasser, 1891, p. 272, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, p. 64 u. 694.

Digitized by Google

(z. B. Chlor) oder doch zu schätzen (z. B. Ammoniak), um dana die Probenahme mit einzurichten.

Bei Kläranlagen ist auch stets der Niederschlag zu unte suchen, was dadurch geschehen kann, dass aus dem Mischraume Prob mit dem gesamten noch darin schwebenden Niederschlage herausg holt werden. Der Gehalt desselben muss dem Unterschiede in d Zusammensetzung des zu- und abfliessenden Wassers entsprechen. das nicht der Fall, so war Probenahme oder Analyse falsch.

2. Untersuchung. Die Proben sind in dem Zustande zu unte suchen, in welchem sie genommen sind.

Kann daher die Bestimmung der veränderlichen Bestandte (Ammoniak, organisch) nicht ausgeführt werden, bevor Zersetzung eintreten würden, so sind diese durch Aufbewahren in Eis, unter U ständen auch durch Erhitzen des vom Niederschlage getrennten Wa sers in verschlossener Flasche u. dergl. Mittel entsprechend zu ve zögern.

Im Wasser sowie im Niederschlage sind zu bestimmen:

1. Trockenrückstand bei 110°,
2. Glühverlust,
3. Chlor (als Controle),
4. Schwefelsäure,
5. Kalk und Magnesia,
6. Phosphorsäure,
7. Stickstoff als Nitrate und Nitrite,
   „ als Ammoniak,
   „ gesamt, nach Kjeldahl,
8. Organisches (durch $KMnO_4$), auch Kohlenstoff mit Chromsäu und mikroskopische Prüfung,
9. Alkalität, freie Säuren, Metalle, Schwefelwasserstoff, Schwefli säure u. dergl.

Die Bestimmungen 1 bis 5 sollten jedesmal, 7 und 8 überall wo organische Abfälle in Frage kommen, ausgeführt werden, wä rend z. B. bei Sodafabriken statt dessen die Bestimmungen unter zu machen wären; 6 hat Bedeutung für die Beurteilung des Düng wertes."

Wird niemand durch den Einlass des Abwassers in einen Flu oder Bach benachteiligt, so kann selbstverständlich von einer Rei gung desselben abgesehen werden. Findet eine Schädigung statt, muss dieselbe verhütet, das Abwasser also gereinigt werden, oder muss vergütet werden. Welches von beiden vorteilhafter ist, ist Sac

Digitized by Google

er Beteiligten. Keinesfalls ist es gerechtfertigt, eine bereits be-
tehende Fabrik behördlich zu schliessen, oder von ihr ganz unzweck-
ässige, ja unausführbare Massregeln zu verlangen [1]). Für die Un-
chädlichmachung bezw. Reinigung der Fabrikabwässer sind zahllose
orschläge gemacht worden, von denen weitaus die meisten sich als
ertlos erwiesen haben. Es ist natürlich das Bestreben vorhanden, die
bwässer derart zu behandeln, dass die Bestandteile derselben wieder
erwertet werden können und somit die Kosten der Reinigung ganz
der teilweise decken. Dieses Bestreben ist in einigen Fällen von dem
rfolge gewesen, dass sogar ein erheblicher Ueberschuss erzielt wurde.
ehr häufig aber müssen die Kosten für die Reinigung ohne jede Ent-
chädigung getragen werden.

Wenn auch die Abwässer verschiedener Industriezweige eine ver-
chiedene Behandlung zur Reinigung erfordern, so sind doch zahl-
eiche Reinigungsmethoden vielseitiger Anwendung fähig, besonders
enn es sich hauptsächlich um die Beseitigung organischer Substanzen
andelt. Einige der in den letzten Jahren entstandenen und sich
ner gewissen Beliebtheit erfreuenden sind im folgenden ohne Kom-
entar nach den Mitteilungen der Urheber wiedergegeben.

Verschiedene Reinigungsmethoden.

Die Reinigungsmethoden, welche sich auf die besondere Wirk-
mkeit gewisser, manchmal geheimgehaltener, chemischer Präparate
nd Gemische stützen, ohne Wert auf bestimmte Apparate und Vor-
chtungen zu legen, sind Legion. Sehr viele sind einzig wegen der
edeutenden Kosten nicht verwendbar, zahlreiche sind wertlos und
ne kleine Anzahl hat sich als brauchbar erwiesen, besonders für
bwässer mit viel organischer Substanz, wie solche aus Zuckerfabriken,
ärbereien etc. Im allgemeinen bricht sich mehr und mehr die An-
cht Bahn, dass Aetzkalk das in weitaus den meisten Fällen völlig
enügende, wirksamste und billigste Fällungsmittel ist. Von den
eueren Präparaten, die mit Vorteil angewendet werden, ist das von
. und P. Buisine zu erwähnen [2]). Dasselbe besteht aus Ferrisulfat
nd wird durch Auflösen von Kiesabbränden in Schwefelsäure von
5° B durch Erhitzen auf 100° bis 150° dargestellt. Bei geringen
erstellungskosten soll es organische Stoffe vollständiger als Kalk aus-

[1]) Fischer, Das Wasser, p. 276.
[2]) Compt. rend. 1891, **112**, p. 875.

Digitized by Google

fällen. Das damit gereinigte Wasser eines Baches, welcher stark dur Abflüsse aus Färbereien und Wollwäschereien verunreinigt wurde, s völlig klar, farb- und geruchlos und neutral resp. sehr schwach sau sein, was mit Aetzkalk nicht zu erreichen war, da das mit diese behandelte Wasser alkalisch reagirte, unangenehm roch und bald faul

C. A. Burghardt[1]) empfiehlt eine Mischung von Ferrisulf Eisenchlorid, Thonerdesulfat und (event.) Natronsulfat, welche dur Behandlung von Beauxit, Eisenoxyd und Kochsalz mit Schwefelsäu enthalten wird.

Liesenberg und Staudinger[2]) behandeln die Abwässer m einer Lösung von Phosphaten in Schwefligsäure, welche mit den da enthaltenen oder absichtlich zugesetzten alkalischen Erden und Oxyd voluminöse Niederschläge liefern, die alles Organische mit sich reiss und leicht filtrierbar sein sollen:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,SO_2 + 4\,H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaH_2(SO_3)_2,$$

oder

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O + x\,H_2SO_3 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_3 + x\,H_2SO_3.$$

Das saure Phosphat verwandelt sich in unlösliches dreibasisch Phosphat und das saure Sulfit in unlösliches Monosulfit:

$$CaH_4(PO_4)_2 + CaH_2(SO_3)_2 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,CaSO_3 + 6\,H_2$$

P. Beuster[3]) benützt Schwefeleisen als Sauerstoff übertragend Medium. Sauer reagierende, mit organischen Stoffen verunreinig Wässer werden zunächst mit Aetzkalk neutralisiert, dann mit Magne stark alkalisch gemacht. Das hydratische Schwefeleisen wird am best durch eine Mischung von 1 Schwefelnatrium und 10 Eisenchlorid m 800 Wasser dargestellt; es bleibt grösstenteils im überschüssigen Eise chlorid verteilt; dadurch wird die Zuführung desselben in das Abwass sehr erleichtert: $FeCl_2 + MgO + H_2O = Fe(OH)_2 + MgCl_2$.

Zur sicheren Wirkung des Schwefeleisens muss ein gering Ueberschuss an Magnesia vorhanden sein. —

Bei Abwässern mit hohem Stickstoffgehalte hat man sich bemü mit der Reinigung die Gewinnung von Ammoniak zu verbinden.

W. Adenay[4]) setzt demselben Alkalimanganat oder Perma ganat zu und verarbeitet den Niederschlag auf Manganat und Ammonia

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, p. 832.
[2]) D.R.P. 55281.
[3]) D.R.P. 55149.
[4]) Engl. Pat. 18963 und 10929, 1890 und 1891.

Digitized by Google

A. Mylius[1]) klärt zunächst mit Kalkmilch und lässt das so reinigte Abwasser und verdünnte Schwefelsäure gesondert durch ein nnensystem fliessen. Aus den Rinnen hängen Tücher aus Asbest er sonstigen capillaren Stoffen heraus, woran die Flüssigkeiten herab-eseln. Das System wird evakuiert: Ammoniak und flüchtige Basen ver-nsten und werden von der Schwefelsäure aufgenommen, welche eiterfliesst, während sich das ausgenützte Wasser sammelt und ab-lassen wird.

C. Liesenbergs Verfahren.

Als Unterscheidungsmerkmal dieses Verfahrens wird die Nicht-rwendung von Sulfaten als Klärmittel hervorgehoben, welche immer e Bildung von Schwefelwasserstoff zulassen und damit die Ent-ckelung der besonders in Zuckerfabrikabwässern auftretenden Algen eggiatoa) begünstigen. Zur Ausführung des Verfahrens ist, was pparate anlangt, ausser den üblichen Klärbassins und dem Klärteiche, ne Einrichtung nötig, welche automatisch die Fällungsmittel dem Ab-sser zuführt (Fig. 1 u. 2). Die Anlage besteht aus einem Wasserrade A, elches durch die fliessenden Abwässer in Bewegung gesetzt wird, d sich je nachdem rascher oder langsamer dreht. Dieses Wasserrad ibt ein Schöpfrad B an, welches aus drei getrennten Abteilungen nes Kastens mittels einer bestimmten Anzahl von Schöpfkännchen e verschiedenen Präparate (Kalk, Ferrit, Aluminat) dem Wasser führt. Man lässt die Präparate nicht an derselben Stelle in das asser gelangen, sondern führt ihm die Kalkmilch ein Stück ent-gen; die Ferritlösung lässt man ungefähr an der Stelle des Schöpf-des auslaufen, die Aluminatlösung unterhalb desselben. Die Anzahl r Schöpfkännchen ist so zu wählen, dass das Abwasser beim Eintritt die Absatzbassins eine Alkalität von 0,015 % CaO zeigt. Ein der-ig behandeltes Abwasser muss eine flockige Abscheidung enthalten, sich binnen kurzer Zeit absetzt. Die Absatzbassins, deren Anzahl n der Grösse der Anlage abhängig ist, lassen sich einzeln aus-halten, um abwechselnd gereinigt werden zu können. Das soweit reinigte Abwasser verbleibt nach dem Absetzen noch einige Zeit in em grösseren Schlammteiche, in welchem auch etwa vorhandenes sses Wasser auf die vorgeschriebene Temperatur abgekühlt wird. ber die chemische Seite des Verfahrens entnehmen wir dem Patent gende Angaben:

[1]) D.R.P. 66465, 1881.

Digitized by Google

Es ist bekannt, dass Eisenverbindungen auf Abwässer eine vo
züglich reinigende Wirkung ausüben, und wenn eine intensive A

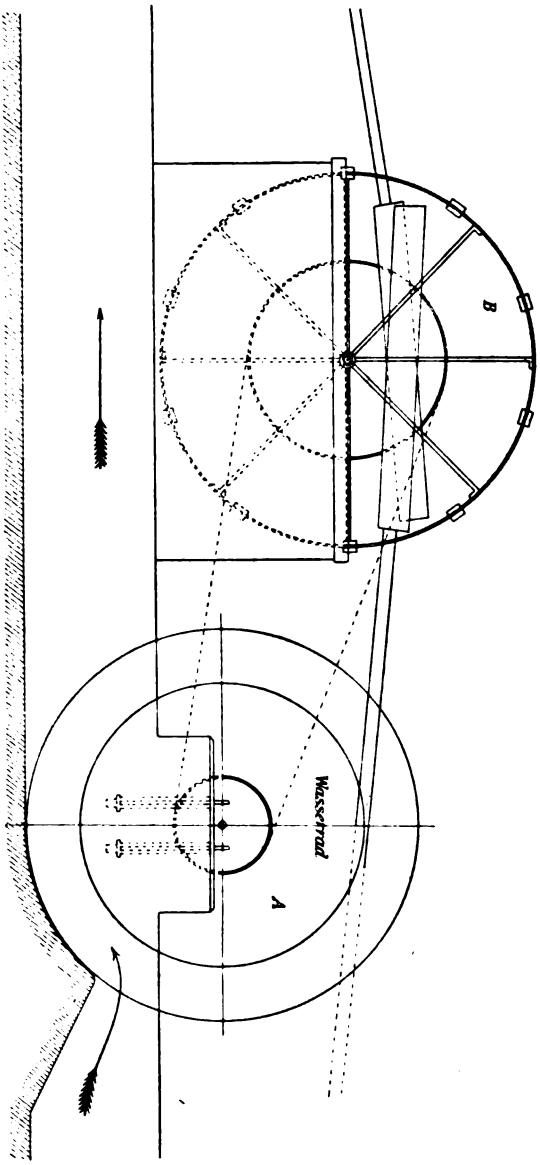


Fig. 1.

wendung solcher Eisenverbindungen bisher nicht stattfand, so ist
Grund nur darin zu suchen, dass es an einem entsprechend billig

Digitized by Google

in allen seinen Teilen wirksamen Eisenpräparat fehlte. Dieser Mangel soll durch vorliegende Erfindung beseitigt werden, nach welcher die Abwässer mittels einer neuen Eisenverbindung behandelt werden,

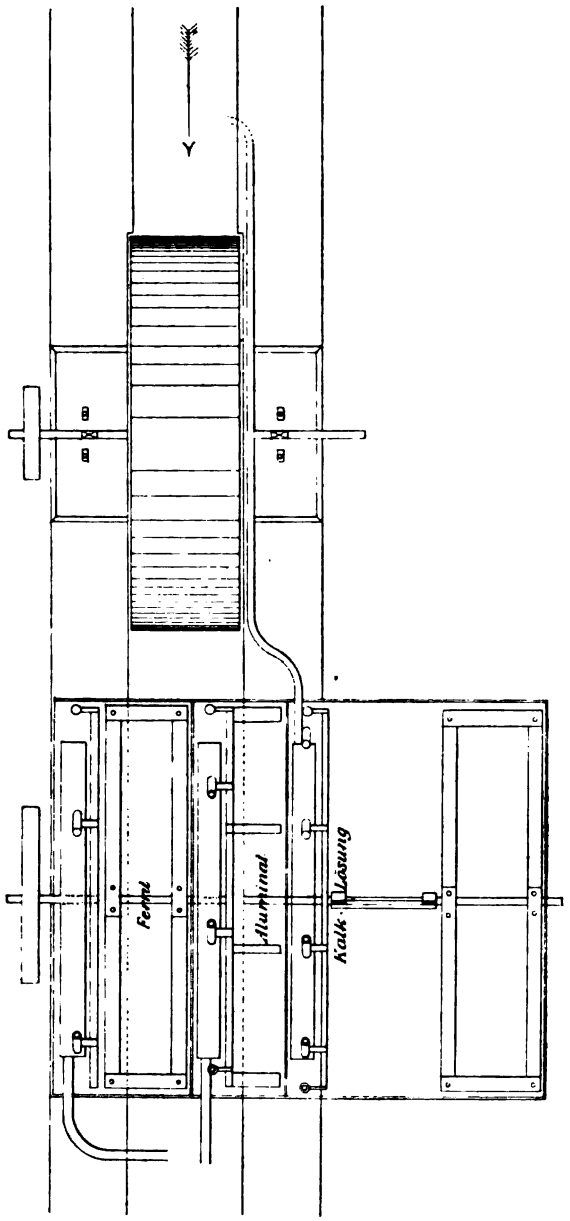


Fig. 2.

Digitized by Google

welche sich sowohl durch ihren grossen Reinigungseffekt, als auch durch Billigkeit auszeichnet.

Das neue Produkt ist in erster Linie Natriumferrit ($Na_2Fe_2O_4$ bezw. eine Doppelverbindung desselben mit einem Aluminat.

Zur Herstellung des Natriumferrits unterwirft man ein innige Gemisch aus fein gepulverten Eisenerzen und einer entsprechende Menge Soda in einem Flammenofen einem Schmelzprozess. Es findet hiebei folgende Umsetzung statt:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2Fe_2O_4 + CO_2.$$

Nimmt man statt des Eisenerzes nur ein eisenhaltiges Mineral wie Bauxit, Thoneisenstein u. dergl., und glüht dasselbe in Mischung mit Soda, so entsteht neben dem Natriumferrit noch Natriumaluminat welches mit dem ersteren eine Doppelverbindung bildet, so dass sich dieses Produkt wesentlich von gewöhnlichem Natriumaluminat des Handels unterscheidet, für welches die absolute Reinheit in Bezug auf Eisen die Hauptbedingung ist, weshalb dieses Handelsprodukt auch stets als garantiert eisenfrei verkauft wird. Für die vorliegende Anwendung zur Reinigung von Abwässern ist dagegen der Eisengehalt gerade die Hauptsache, weil er die Bildung von Schwefelwasserstoff verhindert, und ist das Aluminat in dem Präparat durchaus nebensächlich und sogar ganz entbehrlich.

Der Prozess der Reinigung der Abwässer geht unter der gegenseitigen Einwirkung obiger Präparate d. h. des Natriumferrits bezw. des Natriumferritaluminats und eines Hydrats oder Chlorids einer alkalischen Erde vor sich.

Zu diesem Zwecke versetzt man die Abwässsr beispielsweise zunächst so weit mit Kalkmilch, dass sie schwach alkalisch reagieren, wodurch nicht nur die freien Säuren neutralisiert, sondern auch alle mechanischen Verunreinigungen, gleichviel ob organischer oder anorganischer Natur, niedergeschlagen werden. Hierauf setzt man das Natriumferrit (oder Natriumaluminat) zu. Dasselbe zersetzt sich im Wasser nach folgender Gleichung in Natronhydrat und Eisenoxydhydrat:

$$Na_2Fe_2O_4 + 4H_2O = Fe_2(OH)_6 + 2NaOH.$$

Kommt ein Chlorid zur Anwendung, so wird das Natronhydrat noch in Chlornatrium umgesetzt, z. B.:

$$Na_2Fe_2O_4 + MgCl_2 + 4H_2O = Fe_2(OH)_6 + Mg(OH)_2 + 2ClNa.$$

Das in beiden Fällen in statu nascendi sich ausscheidende Eisenoxydhydrat wirkt bekanntlich stark reinigend, weil es einesteils viele der in Lösung befindlichen unorganischen, besonders aber organisch

Digitized by Google

Verbindungen mit ausfüllt, anderenteils aber auch jede Bildung von Schwefelwasserstoff oder anderen nicht oxydierten Schwefelverbindungen verhindert bezw. beseitigt.

Das Eisenpräparat hat auch noch den wesentlichen Vorteil, dass es die sich bildenden Niederschläge derart beschwert, dass die Klärung momentan eintritt, wodurch die betreffenden Klärbassins bedeutend leistungsfähiger gemacht werden und dementsprechend reduziert werden können, was bei dem gewöhnlichen Raummangel der Fabriken von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Dann kommt bei der Anwendung des Eisenpräparats auch die Flächenattraktion in viel stärkerem Grade zur Geltung, als bei anderen Mitteln, so dass dementsprechend mehr Unreinigkeiten ausgefällt und niedergerissen werden.

Auf diese Weise gereinigtes Wasser erweist sich als vollständig klar, geruchlos, dauernd haltbar und frei von Spaltpilzen. Auch der gebildete Niederschlag, welcher sich vollständig als Schlamm auf dem Boden absetzt, ist geruchlos und dauernd haltbar.

Das Calciumhydrat, welches bei Beginn der Operation zugesetzt wird, kann je nach Art und dem Grade der Verunreinigung der Abwässer teilweise oder ganz durch andere Hydrate oder Chloride der alkalischen Erden ersetzt werden.

An Stelle des Natriumferrits oder des Natriumferritaluminats könnte auch ein anderes Alkaliferrit bezw. Alkaliferritaluminat Anwendung finden, jedoch sind die ersteren Verbindungen ihrer Billigkeit halber vorzuziehen.

Wie die jetzigen Patentinhaber, Bergius und Co. in Goldschmieden, mitteilen, ist das Verfahren in zahlreichen Färbereien, Schlachthäusern etc. und in etwa 50 Zuckerfabriken mit Erfolg eingeführt. Einzelne Fabriken, welche wenig Wasser zur Verfügung haben, sollen schon seit Jahren das mit dieser Anlage gereinigte Wasser wieder im Betriebe verwenden können — womit das Ideal der Schmutzwasserreinigung für Fabriken erreicht sein würde. Die Kosten der Anlage sollen, mit Ausnahme der Klärbassins, 500 bis 600 Mark, die Betriebskosten für Zuckerfabriken 2 Mark, und ca. 2 bis 3 Ztr. Kalk, für 1000 Ztr. Rüben betragen.

Reinigungsverfahren von F. A. Rob. Müller und Co. Patent Nahnsen.

Die Einrichtung dieses Reinigungsverfahrens ist in Fig. 3 u. 4 dargestellt.

Die aus dem Zuflusskanale A kommenden Abwässer treten zu-

Digitized by Google

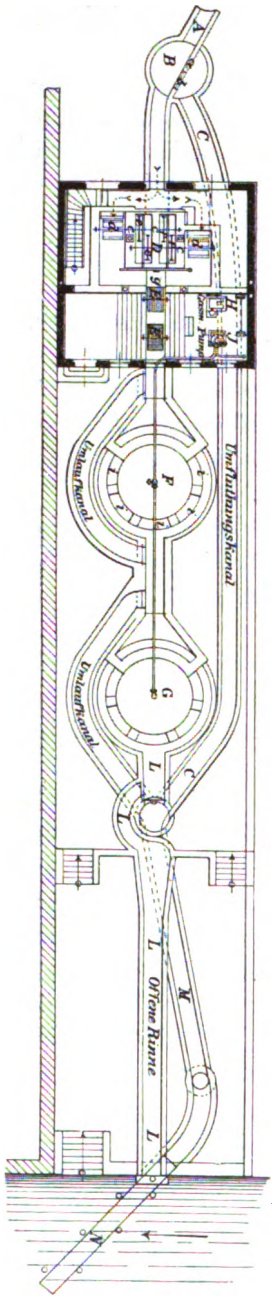


Fig. 4.

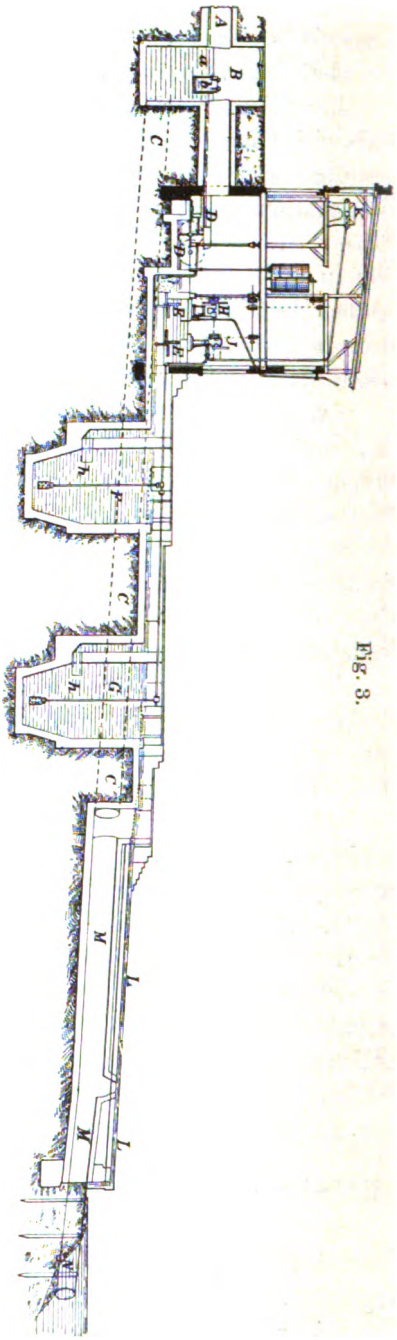


Fig. 3.

Digitized by Google

nächst in den Vorbrunnen B ein, in welchem die gröberen Stoffe, wie Sand und kleines Gerölle zurückbleiben.

Ein daselbst vorhandenes Ueberfallwehr a mit Schieber b lässt die Ableitung bei grösseren meteorischen Niederschlägen durch den Umflutungskanal C zu, so dass die Abwässer alsdann die Reinigungsstation gar nicht passieren.

Für gewöhnlich fliessen letztere durch ein doppelteiliges Zuflussgerinne nach dem Regulierungsapparat D (Patent der Firma F. A. Rob. Müller in Schönebeck), einer durchaus selbstthätig wirkenden Vorrichtung, die das Messen des zuströmenden Wassers und die Beimengung des chemischen Präparats neben Aetzkalk, in konstantem Verhältnis zu der Menge des ungereinigten Wassers, ermöglicht.

An der Welle c (deren, des geteilten Zuflussstromes wegen, zwei vorhanden sind) befinden sich je vier Kastenschaufeln d. Nach Füllung einer solchen dreht sich die Welle um 90° und bewirkt gleichzeitig den Ausguss der an derselben Achse befindlichen Schöpfwerke e und f, von welchen das eine in Wasser aufgelösten Aetzkalk und das andere eine der genannten Firma gleichfalls patentirte Mischung von Chemikalien enthält, deren Hauptbestandteil Kieselsäurehydrat ist (vergl. S. 336).

Nachdem die Beimengung der Chemikalien bei g erfolgt ist, sind die Wasser gezwungen, zwei mit der Hand verstellbare Drehgitter E zu durchlaufen, um die stets vorhandenen gröberen Stoffe, wie Holz und Stroh, zurückzuhalten.

Die Effluvien ergiessen sich alsdann in den Brunnen F, treten in der Höhe bei h ein, setzen ihre Schlammmassen ab und steigen nach oben. Alsdann fliessen sie über die Ränder i und machen in dem Brunnen G denselben mechanischen Reinigungsprozess noch einmal durch.

Die in den untersten Brunnenteilen zurückbleibenden Schlammmassen werden mittels einer, durch einen Gasmotor H getriebenen, Plungerpumpe I nach der Filterpresse K gedrückt, wo sie in feste so weit wie möglich vom Wasser befreite Massen verwandelt werden.

Das geklärte Wasser fliesst aus dem Brunnen G entweder zu Tage durch eine offene Rinne L oder durch den unterirdischen Kanal M ab.

Letzterer hat in der gusseisernen Röhre N eine Verlängerung erhalten, deren Mündung unter dem niedrigsten Wasserstande liegt.

Digitized by Google

H. Reiserts Kläranlage für Fabrik- und Städteabwässer Klärapparat mit Stromteilung. Patent Dervaux.

Die Leistung eines Klärbehälters steht im direkten Verhältni zu den dem zu klärenden Wasser dargebotenen Klärflächen, zweck mässige Anordnung derselben vorausgesetzt.

Nicht alle Wässer klären sich durch Absetzen gleich gut, manch selbst gar nicht oder doch nur sehr langsam. Dagegen sind die klär fähigen, und hiezu sollen diejenigen gerechnet werden, deren Schlamm teilchen mit einer Geschwindigkeit von mindestens 2 mm die Minut zu Boden sinken, die häufigsten. Für diese hat der Dervauxsch Apparat kein Filter notwendig.

Alle anderen sogenannten selbstthätigen Wasserreinigungsapparat können das zu reinigende Wasser nicht auf diesem natürlichen Wege sondern nur auf dem der Filtration vollständig klären; es haben di bei den Apparaten angewandten Absatzkästen oder Klärbehälter mi geraden oder schraubenförmigen Blecheinlagen, die dem Wasser eine künstlich vielfach verlängerten, zickzackförmigen oder gewundene Weg geben, nur den Wert, im günstigen Falle die Hauptmasse de Schlammes abzusetzen, während immerhin noch ein grosser Teil des selben durch Filtration beseitigt werden muss.

Klären können solche Apparate ohne Anwendung eines Filter überhaupt nicht wegen der zu grossen Stromgeschwindigkeit, es se denn, dass man den Klärbehältern, der Leistung entsprechend, riesig Dimensionen gäbe, was sie nicht allein sehr verteuern, sondern auc wegen des für die Aufstellung erforderlichen grossen Raumes unzweck mässig machen würde. Aus diesen Gründen müssen solche Apparat Filter haben.

Um aber schlammiges Wasser in einem kontinuierlich wirkende Apparate ohne Anwendung eines Filters vollständig zu klären, ist ei so grosser Klärungsquerschnitt nötig, den das Wasser durchströmt dass die absolute Stromgeschwindigkeit geringer ist, als die Fallge schwindigkeit der auszuscheidenden Schlammteilchen. Dies ist be Behältern von verhältnismässig kleinen Dimensionen nur mit der patentierten Dervauxschen Klärbehälter mit Stromteilung praktisch durchführbar, aber bei keinem anderen Apparate irgend welcher Kon struktion.

Diese Behauptung wird durch Nachstehendes erwiesen und er läutert.

Will man in einem Klärgefässe kontinuierlich Wasser, welche

Digitized by Google

entweder von Natur oder durch Zusatz geeigneter Reagentien (Kalkhydrat, Soda etc.) schlammig ist, durch Absetzen vollständig klären, so ist, um 1 ccm klares Wasser per Stunde zu erhalten, ein Klärquerschnitt von mehr als

$$\frac{1}{0{,}002 \times 60} = 8{,}33 \text{ qm}$$

(bei 2 mm Ausfallgeschwindigkeit der Schlammteilchen in der Minute) nötig, so dass die Geschwindigkeit des aufsteigenden Wasserstromes geringer ist, als die der niedersinkenden Schlammteilchen.

Man denke sich ein solches Verhältnis auf ein Gefäss nach Fig. 5 angewendet. Die Einströmung schlammigen Wassers findet bei a und die Ausströmung oben durch das Rohr b statt. Ist die Geschwindigkeit des aufsteigenden Wasserstromes geringer als die der sinkenden

Fig. 5.

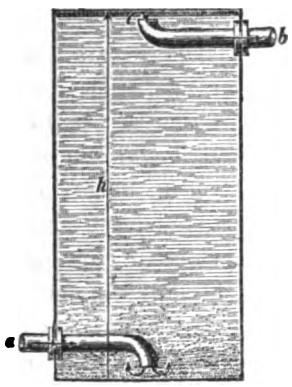


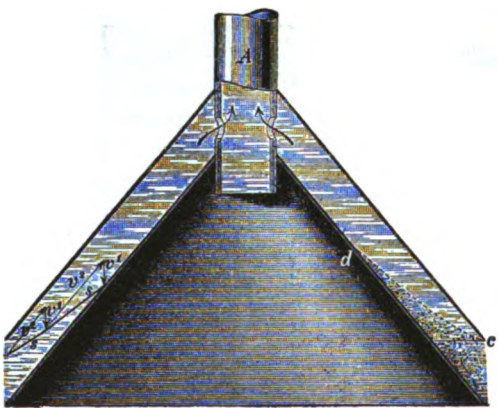
Fig. 6.

Schlammteilchen, so fliesst bei b stets klares Wasser ab, und der Schlamm bleibt im Gefäss zurück. Man sieht aber auch, dass die Menge des geklärten Wassers nur von dem horizontalen Querschnitt abhängt, einerlei, wie hoch das Gefäss ist. Es wäre demnach mit der Vergrösserung der Höhe des Gefässes nichts zu gewinnen, weil, während die oberen Schichten sich klären, der ausfallende Schlamm auch die unteren Schichten durchdringen müsste. Bringt man dagegen in diesem Gefässe eine Anzahl, angenommen 11, horizontale Bleche in gleichen Abständen an, so dass jede der entstandenen 12 Abteilungen ein Gefäss für sich bildet (Fig. 6), so ist es einleuchtend, dass jede Abteilung ebensoviel Wasser klären kann, wie das grosse Gefäss (Fig. 5), vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit des aufsteigenden Wasserstromes in jeder Abteilung dieselbe ist, wie in dem grossen Gefässe (Fig. 5).

Digitized by Google

also geringer als die Geschwindigkeit der niedersinkenden Schlammteilchen. Diese übereinander gestellten Gefässe haben den 12fachen Klärquerdurchschnitt und würden dasselbe leisten wie zwölf nebeneinander gestellte Gefässe nach Fig. 5. Da es aber nicht möglich ist, das Wasser in jede einzelne Kammer so einzuführen, dass es im ganzen Querschnitt gleichmässig aufsteigen und ebensowenig oben im ganzen Querschnitt wieder abfliessen kann, da es ferner auch nicht möglich ist, den abgesetzten Schlamm von den horizontalen Wänden zu entfernen, so war es nötig, die Scheidewände schräg anzuordnen (Fig. 7) und das Wasser, gleichmässig verteilt, seitlich die Kammern durchströmen zu lassen. Am zweckmässigsten sind in gewissen Abständen übereinander gestellte Schirme (Fig. 8). Man braucht also das Wasser nicht in dem ganzen Querdurchschnitte in jede einzelne Abteilung senkrecht aufsteigen zu lassen und ebensowenig abzuleiten, sondern lässt es die Abteilungen seitlich durchströmen; denn es ist gleichgiltig, ob es in den Klärabteilungen senkrecht aufsteigt, oder durch die Ringquerschnitte seitlich ein- und an der Spitze des Conus wieder ausströmt, wenn es dazu dieselbe Zeit gebraucht, was aus der graphischen Darstellung der Fig. 7 hervorgeht. Ist die Fallgeschwindigkeit eines Schlammteilchens gleich v^1 und die Wassergeschwindigkeit gleich v^2, so muss das Schlammteilchen der Resultante S folgen und sich schliesslich auf die Schirmfläche ablagern. Bevor das Wasser an das zentrale Rohr A gelangt, sind sämtliche Schlammteilchen abgesetzt. Die Wassergeschwindigkeit nimmt nach der Mitte hin zu, so dass sich die Schlammgrenze nach der Kurve c d bildet. Ueber dieser Linie wird stets geklärtes Wasser sein und nur solches in das Rohr A abfliessen.

Fig. 7.



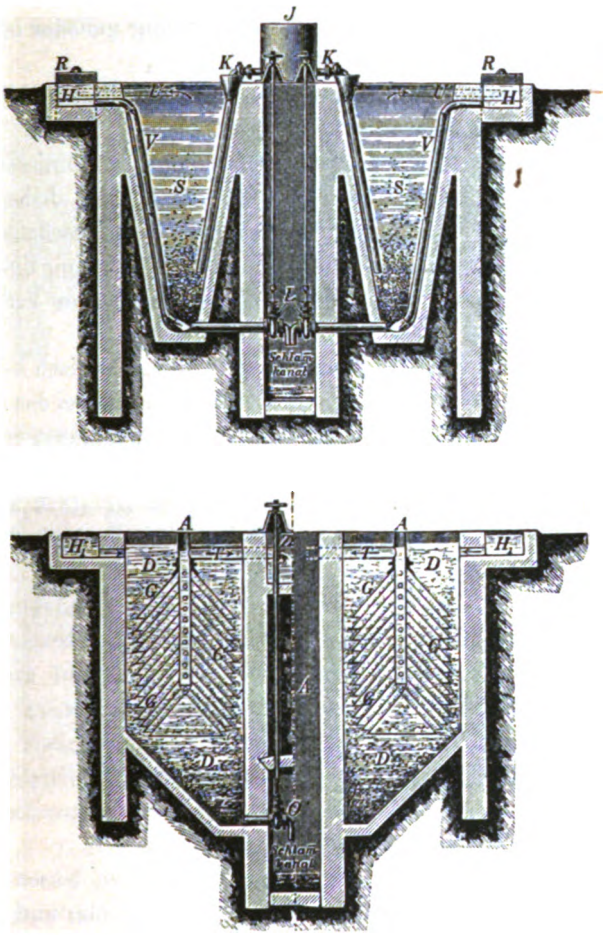
Wie aus Vorstehendem hervorgeht, kann die Leistungsfähigkeit eines Klärbehälters durch die Einbauung des Stromleitungssystems auf das 15- bis 25fache gesteigert werden. Dieselbe steht im direkten

Digitized by Google

Verhältnis zu der Anzahl der Klärkammern. Die dadurch erzielte ausserordentlich hohe Leistungsfähigkeit macht ein Filter in vielen Fällen vollständig überflüssig, was bei keinem anderen System, Zickzack- oder Schraubensystem, möglich ist.

Die Abwässer der Fabriken werden in den seltensten Fällen

Fig. 8.



wieder in den Betrieb zurückgeführt, vielmehr sucht sich der Fabrikant derselben auf dem bequemsten Wege zu entledigen. Während man früher unbeanstandet die Abwässer in die Flüsse leitete, suchen in neuerer Zeit die Behörden aus sanitären Gründen mit Rücksicht auf die Anwohner der Flüsse, im Interesse der Schiffahrt und Fischzucht,

Digitized by Google

dahin zu wirken, dass die Abwässer nur dann in die Bäche und Flüsse geleitet werden, wenn dafür gesorgt wird, dass ihre Beschaffenheit zu Bedenken keinen Anlass gibt.

Es ist selbstverständlich, dass die so überaus verschiedene Natur der Abwässer aus Fabriken und Städten keine einheitliche Behandlung zulässt.

Hiebei sind zwei verschiedene Methoden der Reinigung zu unterscheiden, je nachdem es sich um die Entfernung gelöster oder suspendierter Stoffe handelt.

1. Die Methode der Fällung mit Hilfe von Chemikalien.
2. Dekantation (Absetzen).

In den meisten Fällen wird man beide kombinieren müssen. Zuweilen wird auch noch eine Filtration nötig sein. Jedenfalls muss bei jedem Abwasser das Reinigungsverfahren der Beschaffenheit desselben angepasst werden, und zu diesem Zweck ist eine Untersuchung desselben nach seinem chemischen und physikalischen Verhalten unerlässlich.

Handelt es sich darum, einem Wasser nur mechanisch beigemengte Stoffe zu entziehen, so wird in den meisten Fällen, wie bei den Abwässern der Papier- und Cellulosefabriken, ein Filtrationsapparat genügen.

Sind in dem Abwasser Säuren abzustumpfen, so wählt man als billigstes Mittel Kalk. Um das Wasser nicht zu stark alkalisch zu machen, und an Kalk zu sparen, arbeitet man vorteilhaft mit einer Lösung von gesättigtem Kalkwasser.

Fett aus den Abwässern von Molkereien etc. führt man mittels Kalkwasser in unlösliche Seife über und entfernt letztere durch Dekantation (Absetzen) oder Filtration. Der Rückstand aus Walkabwässern lässt sich zumeist vorteilhaft zur Gasfabrikation verwenden, eventuell lässt sich auch das reine Fett wieder gewinnen.

Abwässer aus Färbereien lassen sich oft durch Filtration, manchmal jedoch nur nach Zusatz von chemischen Fällungsmitteln, welche die Farbstoffe einhüllen, farblos machen.

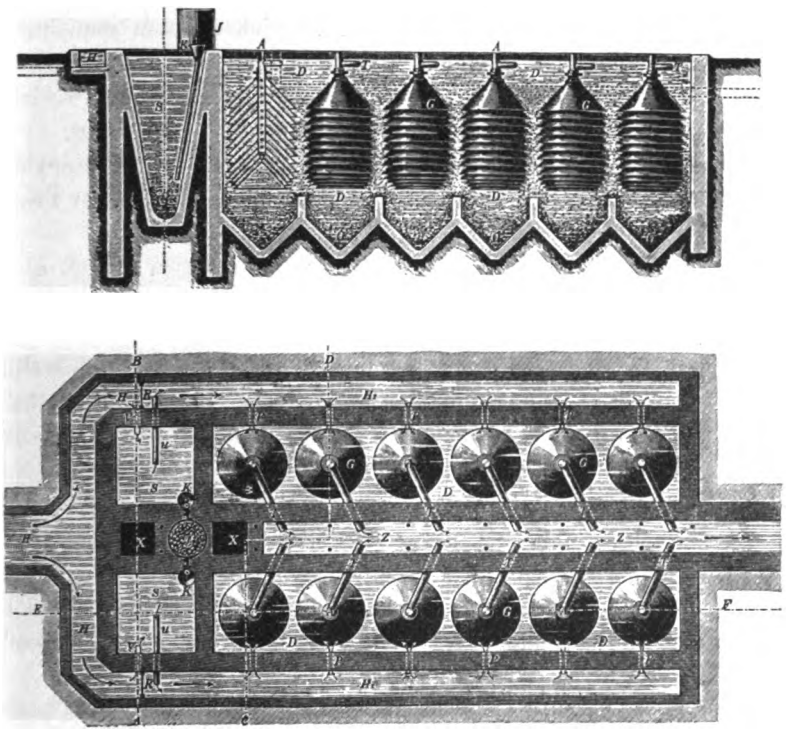
Bei der Reinigung der Abwässer von Städten lassen sich teure Kläranlagen, die oft unverhältnismässig grosse Flächen und eine grosse Zahl Bedienungsmannschaften erfordern, durch Dekantation auf dem Wege der Stromteilung in vorteilhafter Weise ersetzen. Bei gleichzeitiger Verwendung von Kalkwasser oder Eisenvitriol etc. werden derartige Abwässer geruchlos und bleiben, was auch nicht zu unterschätzen ist, nur etwa eine halbe Stunde in den Klärabteilungen, um dieselben vollständig geklärt zu verlassen. Bei den bisher üblichen

Digitized by Google

Anlagen bleibt das Wasser oft mehrere Stunden in den Klärbassins und geht infolge des langen Stehens selbst bei Anwendung von Kalkmilch oder anderen Desinfektionsmitteln wieder in Fäulnis über.

Man hat für städtische Abwässer auch schon Filtrationsanlagen ausgeführt, doch ist, abgesehen davon, dass die Kosten derartiger Anlagen ganz enorm sind, die Bedienung derselben wegen der häufig notwendigen Reinigung der Filter eine äusserst kostspielige. Eine

Fig. 9.



Klärung auf natürlichem Wege empfiehlt sich deshalb schon von selbst.

In den vorstehenden Abbildungen (Fig. 9) ist eine Kläranlage für Abwasser nach dem Stromteilungssystem, Patent Dervaux, dargestellt. Eine Anzahl Stromteilungselemente G G sind in zwei gemauerte Bassins D D von je 14 m Länge und 2,5 Breite eingebaut. Für jedes Bassin ist ein Kalksättiger S bestimmt, welcher die nötige Kalklösung zur Abstumpfung der Säuren und Ausfällung bezw. zum schnellen Absetzen der Stoffe liefert. Das Gefäss J dient zur Ab-

Digitized by Google

löschung des Kalkes und zur Verdünnung desselben zu Kalkmilch die etwa alle 6 Stunden durch die Hähne K K und Rohre in d Kalksättiger S S eingelassen wird, nachdem man vorher die ausgelaugte Kalkreste mittels der Schieber L L entfernt hat. Durch den geregelte Wasserzulauf aus dem Zulaufkanal H vor dem Stauschieber R R durc die Rohre V V wird der Kalk nach und nach aufgelöst. Das g sättigte Kalkwasser fliesst dann in die Kanäle H H, woselbst es sic mit dem zu klärenden Wasser mischt. Diese Mischung strömt durc die Rohre P P . . . in die Klärbassins und verlässt diese vollständi geklärt wieder durch die Rohre T T . . ., welche in den gemeinsame Ablaufkanal Z münden. Den durch die Schieber O O in die Schlamm kanäle abgelassenen Schlamm kann man in ein besonderes Schlamm bassin pumpen zur Ansammlung und beliebigen Verwertung.

Die Vorteile des automatischen Kalksättigers und Klärapparat mit Stromteilung, Patent Dervaux, gegenüber gewöhnlicher Bassin reinigung bestehen:

1. in der vollständigen Ausnützung des Kalkes, daher gross Ersparniss an solchem;
2. in dem weitaus geringeren Raumbedarf, da die 2 abg bildeten Bassins ebensoviel leisten als 18 von gleicher Grös ohne die Stromteilungsbatterien. (Der Deutlichkeit halb ist bei dem kleinen Massstab der Abbildung nur die hall Anzahl der Schirme eingezeichnet.)
3. in der 10mal kürzeren Zeit, die das Wasser zur Kläru braucht, wodurch Gärung (Fäulnis) verhindert wird;
4. in der Ersparnis an Bedienungsmannschaft.
5. in besserer Verwertung des Schlammes zu Dünger, weil ke oder nur geringer Kalküberschuss in demselben vorhande
6. in der besseren Klärung.

Bereits vorhandene Klärbassins können leicht verwendet werde da bei Einbauung der Dervauxschen Stromteilungsbatterien Bassi frei werden, so können dieselben zu Sammelbehältern für d Schlamm etc. Verwendung finden.

A. L. G. Dehnes Verfahren zur Reinigung von Nutz- un Abwässern.

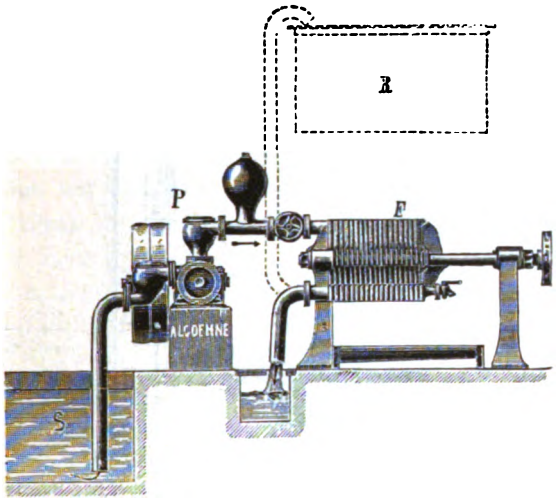
Sind die verunreinigenden Stoffe nur suspendiert im Wass enthalten, so genügt zur Reinigung die mechanische Klärun

Die einfache mechanische Klärung kann mit Anwendung von Filte pressen geschehen, wenn das zu reinigende Wasser gut filtrierbar i

Digitized by Google

Nach dem Verfahren sind zu einer derartigen Anlage eine Pumpe P und eine oder mehrere Filterpressen F nötig (Fig. 10). Die Pumpe P saugt das Wasser aus dem Sammelbehälter S an und drückt

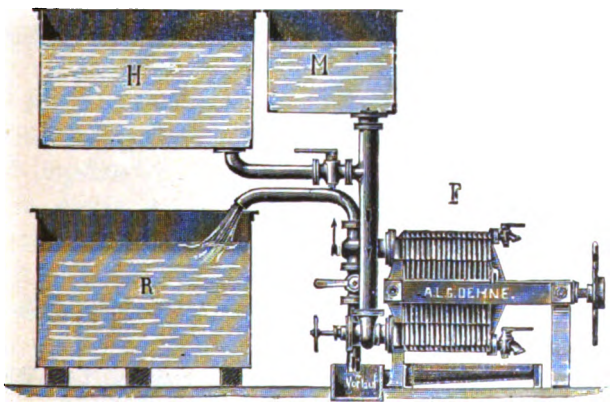
Fig. 10.



es durch die Filterpresse F, von wo es geklärt nach dem Kanal abläuft oder in geschlossener Leitung zur Verbrauchsstelle geführbar wird.

Die Schmutzteile bleiben in den Kammern der Filterpresse zu-

Fig. 11.



rück und häufen sich hier zu einem mehr oder weniger steifen Teig an, der täglich 1- oder 2mal daraus entfernt wird.

Digitized by Google

Die Entleerung der Pressen geht schnell von statten und dauer je nach Grösse 10 bis 30 Minuten.

Lässt sich das Wasser schwer filtrieren und sind nur gering

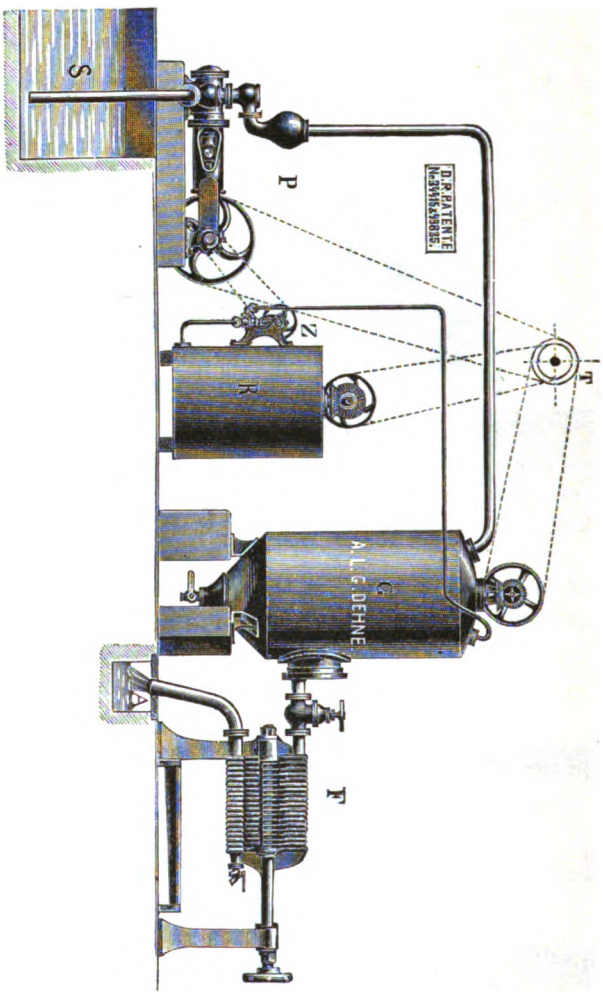


Fig. 12.

Trübungen vorhanden, so eignet sich dazu die mechanische Kläru mit Anwendung von Schwemmfiltern.

Zu dieser Filtration ist nur ein Druck von ca. 1 m Wassersä nötig. Dicht über dem Reinwasserbehälter R (Fig. 11), liegt der Hoc behälter H, in welchen das zu reinigende, von einer Pumpe od Druckleitung herkommende Wasser einläuft. In fast gleicher Hö

Digitized by Google

gt der Mischkasten M, der zum Anrühren von Cellulose- und As-
stfasern mit Wasser dient.

Das Schwemmfilter F bildet eine Reihe von Kammern, deren
ände durch gespannte Metallgewebe dargestellt werden. — Bei
ginn der Filtration lässt man das Fasergemisch aus dem Misch-
sten M nach dem Schwemmfilter F laufen, hieselbst verteilt es sich
die einzelnen Kammern und lässt das Wasser ins Freie treten,
bei der Faserstoff in gleichmässig starker Schicht an die Metall-
webewände angeschwemmt wird. Durch diese Schicht dringt dann
s vom Hochreservoir H nachfolgende Wasser und lässt hiebei seine
reinigkeiten auf der Faserschicht zurück.

Das Filtrat ist krystallklar und läuft vom Schwemmfilter in
schlossener Leitung nach dem Reinwasserbehälter ab.

Die Leistungsfähigkeit dieser Filter ist weitaus bedeutender als
e der Filterpressen.

Die Entleerung der Filter von der verunreinigten Filtermasse
rd mittels Spritzschlauch in kurzer Zeit bewirkt.

Die Filtermasse lässt sich mit wenig Prozent Verlust auswaschen
d immer wieder verwenden.

Enthält das Abwasser verunreinigende Stoffe gelöst oder feine
übungen, hauptsächlich organische Substanzen, die sich ohne wei-
es durch einfache Filtration nicht zurückhalten lassen, so muss der
echanischen Klärung eine chemische Ausfällung vorausgehen.

Handelt es sich um die Reinigung kleiner Quantitäten, also
chstens 1000 l pro Minute, so ist das Verfahren ähnlich dem der
esselspeisewasserreinigung und besteht in chemischer Ausfällung und
chfolgender Filtration sämtlichen Wassers, wobei der ganze Vor-
ng sich in geschlossener Leitung vollzieht.

Bei der Anlage (Fig. 12) wird das zu reinigende Wasser aus
em Sammelbehälter S mittels der Pumpe P, die von der Trans-
ssion T angetrieben wird, ausgesaugt und in das Fällgefäss G ge-
ückt. In dieses drückt gleichzeitig die von der Transmission mit
getriebene Zusatzpumpe Z die zur Ausfällung nötigen Chemikalien,
lche aus dem nebenstehenden Rührbottich R entnommen werden.
Fällgefässe G wird das Wasser mit den Chemikalien durch Rühren
äftig gemischt, so dass die sich bildenden Schmutzflocken sämtliche
reinigkeiten aus dem Wasser vollständig aufnehmen. Dieses so
t Flocken versetzte Wasser gelangt vom Fällgefäss G in geschlossener
hrleitung weiter nach der Filterpresse F, wo sich das Wasser in die
t Filtertuch ausgekleideten Kammern verteilt und die Tücher durch-

Digitized by Google

dringt, während die Schmutzflocken in den Kammern zurückbleibe
wo sie sich nach und nach zu knetbar festen, fast trockenen Kuche

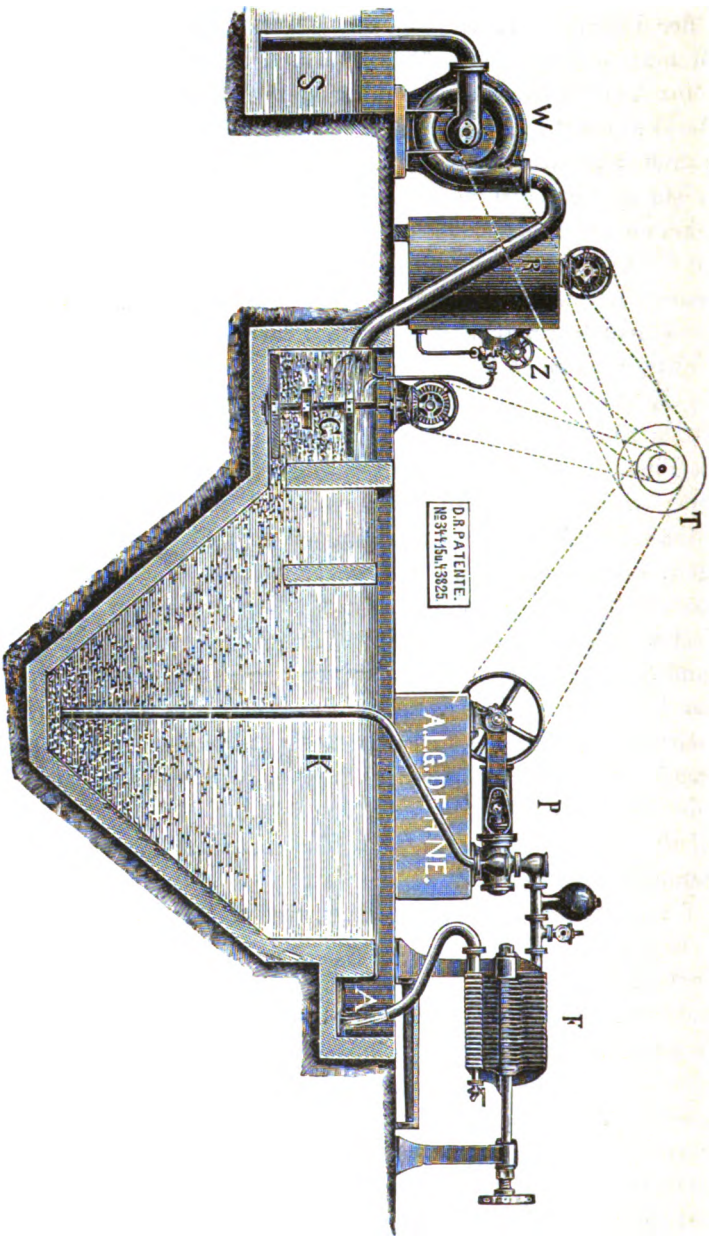


Fig. 18.

Digitized by Google

rdichten. Das Filtrat läuft vollständig klar und farblos von der lterpresse ab und kann so ohne weiteres dem Flusse oder der Verauchsstelle zugeführt werden.

Die Pumpe P wird mit Plungerkolben und Kugelventilen verhen. Der zum Durchdrücken durch Fällgefäss und Filterpresse tige Druck entspricht ca. 1 bis 2 Atm. Ist Transmission vornden, so können Pumpe und Apparate durch dieselbe angetrieben rden, anderenfalls wird die Pumpe für Dampfbetrieb eingerichtet, d treibt dieselbe dann die Rührwerke und die Zusatzpumpe mit an.

Das Fällgefäss G ist geschlossen, sein Inhalt entspricht der gemten Wassermenge, die innerhalb der nötigen Ausfällungszeit zu inigen ist. Auf dem oberen Boden des Fällgefässes sind die Stutzen r Wasser- und Chemikalieneintritt angebracht. Der Austritt des assers nach der Filterpresse hin erfolgt am unteren Teile des Fällfässes. Das im Innern befindliche Rührwerk lässt seine Welle durch ne Stopfbüchse nach aussen gelangen, wo dieselbe mit Zahnradvorlege und Riemen angetrieben wird.

Die Zusatzpumpe Z hängt in ihrem Gange von der Geschwindigeit der Wasserpumpe ab, liefert demnach auf je 1000 l Wasser immer eselbe Chemikalienmenge. Aendert sich das Wasser in seiner Zummensetzung, so dass zur Reinigung mehr oder weniger Chemikalien ötig werden, so lässt sich durch die an der Zusatzpumpe angebrachte eguliervorrichtung die nötige Zusatzmenge verändern resp. einstellen.

Die Filterpresse F ist der einfachste Filtrierapparat, durch den s Wasser mittels des vom Fällgefäss kommenden Pumpendruckes esperrt wird. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Anhl gerippter Eisenplatten, die, mit Drelltuch behängt, durch eine hraube fest zusammengepresst werden und so eine Reihe flacher lterkammern bilden, in welche sich das Wasser verteilt, die Tücher rchdringt und dann krystallklar aus den Kammern abfliesst. Durch nfaches Lösen der Verschlussschraube und Auseinanderschieben der atten wird das Entleeren des einen steifen, knetbar festen Teig ldenden Schlammes bewirkt, welcher in einem untergeschobenen roge aufgefangen wird. Das Entleeren einer Filterpresse erfordert . 10 bis 30 Minuten Zeit.

Uebersteigt das minutlich zu reinigende Wasserquantum 1000 l, würde man eine sehr grosse Filterfläche anlegen müssen, um sämtches Wasser zu filtrieren. In diesem Falle empfiehlt sich die Nutzd Abwasserreinigungsanlage in Verbindung mit Klärbecken.

Hiebei wird nur der Schlamm filtriert, um ihn leichter trans-

Digitized by Google

portabel zu machen. Eine Pumpe oder ein Schöpfwerk W (s. Fig. 1
saugt das Wasser aus dem Sammelbehälter S an und drückt es i
das offene Fällgefäss G. Hier wird das Wasser mittels Rührwerk
mit den Chemikalien, welche die Zusatzpumpe Z zuführt, vermisch
und werden somit die Schmutzflocken gebildet. Aus dem Fällgefä
läuft das Wasser mit eigenem Gefälle nach dem Klärbecken K, w
die Schmutzflocken zu Boden sinken, während das geklärte Wass
nach dem Abflusskanale überfliesst. Die Schlammpumpe P saugt de
zu Boden sinkenden Schlamm aus dem Klärbecken und drückt ihn
die Filterpresse F, wo sich der Schlamm zu trockenen Kuchen ve
dichtet, während das klare Filtrat nach dem Abflusskanal geleit
wird oder zum Ansetzen der Chemikalien im Rührbottich R Ve
wendung findet.

Die Chemikalien werden dem Fällgefässe G durch die Zusat
pumpe Z zugeführt, von dem Gange des Schöpfwerkes W abhängi
Steht für das Wasser, welches dem Flusse zugeführt werden so
ca. 1 m Gefälle zur Verfügung, so fällt das Schöpfwerk W fort, u
es kommt an seine Stelle eine Wassermessvorrichtung, welche d
Chemikalienzuführung selbstthätig regelt.

Wie die mechanische Klärung des Wassers vor sich geht, i
aus den Beschreibungen der einzelnen Anlagen wohl genügend e
sichtlich.

Die chemische Reinigung richtet sich nach der Zusammensetzu
des Schmutzwassers; es sind also die zur Anwendung kommend
Chemikalien von den im Wasser gelösten Substanzen abhängig.

In der Regel wird als Hauptfällmittel Aetzkalk zur Verwendu
gelangen können, wodurch Fette, Seifen, Säuren und organische Su
stanzen niedergeschlagen werden. Wenn Farbstoffe und fein vertei
Trübungen abgeschieden werden sollen, ist ausser dem Zusatze v
Kalk ein solcher von Kieserit zu machen. Kieserit ist ein Abrau
salz, welches im wesentlichen aus schwefelsaurer Magnesia beste
und mit Aetzkalk grosse Flocken Magnesiumhydrats gibt, die,
Wasser schwebend, begierig die Farbstoffe und alle fein verteilt
Substanzen ansaugen und einhüllen. Die Magnesiaflocken haben de
nach eine physikalische Wirkung, die aber von ganz bedeutendem E
flusse für die Reinigung der Wässer ist.

Elektrochemische Reinigung.

Während man bisher die Reinigung von Abwässern teils
mechanischem, teils auf chemischem Wege zu bewerkstelligen such

Digitized by Google

gegnen wir in den letzten Jahren mehreren Vorschlägen, nach elchen zum besagten Zwecke elektrische Kräfte dienen. Unter diesen orschlägen erschienen namentlich die Methoden von W. Webster d E. Hermite beachtenswert, da sie bereits das Stadium von Labororiumsversuchen glücklich überschritten hatten und einer praktischen erwertung in England und auf dem Kontinente entgegensahen. Es zunächst bemerkt, dass diese Methoden in erster Linie für die einigung von städtischen Abwässern berechnet sind; Abwässer n chemischen Fabriken und sonstigen industriellen Anlagen bedürfen jedem einzelnen Falle einer besonderen Behandlung.

Von den mannigfaltigen Bestandteilen der Abwässer sind es e Metallsalze, namentlich die Chloride der Alkalimetalle, des Calums und des Magnesiums, welche bei der elektrochemischen Reinigung eine wichtige Rolle spielen. Gewöhnlich finden sich diese Subanzen in den städtischen Abwässern in einer für besagten Zweck reichenden Menge vor; sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so nn das Fehlende durch Zusatz billiger Chemikalien, wie z. B. Seez, Kochsalz, Chlorcalcium etc., ergänzt werden.

Das Wesen der elektrochemischen Reinigung besteht nun darin, ss man die Abwässer in geeigneten einfachen Apparaten der Wirng gleichgerichteter galvanischer Ströme von mässiger Stärke unterrft. Die dabei entstehenden Produkte der elektrolytischen Zerzung der im Wasser enthaltenen Salze wirken teils chemisch, teils echanisch auf die Verunreinigungen ein, einige von ihnen zerstörend, dere in Form eines Niederschlages fällend.

Von besonderer Wirksamkeit sind die an der positiven Elekde entstehenden elektrolytischen Zersetzungsprodukte, wie Sauerff, Chlor, unterchlorige Säure, unbeständige Chlorsauerstoffverbinngen etc., durch deren energische Oxydationswirkungen die Wasser gelösten oder fein zerteilten organischen Substanzen zerrt werden.

Von den an der negativen Elektrode entstehenden Zersetzungsdukten wirkt der Wasserstoff teilweise reduzierend auf die ganischen Stoffe, wobei flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, mmoniak etc. entwickelt werden, während die daselbst entstehenden kalien, Calcium- und Magnesiumhydroxyd, einerseits die Neutralision von Säuren besorgen, andererseits aber die besagten Niederläge zu stande kommen lassen. Es ist endlich noch zu beachten, ss auch den an den Elektroden frei entweichenden Gasen günstige irkungen zukommen, indem durch ihre Vermittelung ein Zusammen-

Digitized by Google

ballen der Schlammteilchen hervorgebracht und somit deren Absonde rung wesentlich befördert wird.

Nach erfolgter elektrochemischer Reinigung wird das Abwasse entweder durch Absetzenlassen oder durch Filtration geklärt un kann dann den Flussläufen, Wiesen u. dgl. ohne Schaden zugeführ werden.

Die ersten Versuche der elektrochemischen Abwasserreinigun im grösseren Massstabe verdanken wir Webster, welcher Anfan 1888 auf eigene Kosten eine Versuchsanstalt zur Reinigung der Lon doner Abwässer zu Crossness errichtete, in welcher pro Tag (24 Stunde bis 200 cbm Abwässer gereinigt werden konnten [1]).

Gegen Mitte 1889 wurden auch in La Villette Versuche übe die Reinigung der Pariser Abwässer nach dem Websterschen Ver fahren angestellt. Die Ausführung ist nunmehr folgende. Die Ab wässer fliessen, so wie sie die städtischen Rohrleitungen bringen, zu nächst in einen grösseren Sammelbehälter und aus diesem durch ein Reihe von gemauerten Kanälen, in welchen Gruppen von Elektrode in abwechselnder Reihenfolge angebracht sind, zu den Absetzbehälter bezw. Filtern.

Die negativen Elektrodenplatten bestehen aus Gusseisen (ode auch Kohle), während die positiven Elektroden aus nebeneinander an gebrachten Kohlen- und Eisenplatten gebildet werden; letztere An ordnung ist für das Webstersche Verfahren charakteristisch und so besondere Vorteile gewähren. Während nämlich die Kohlenelektrode durch die an ihnen entstehenden elektrolytischen Zersetzungsprodukt nicht angegriffen werden, lösen sich die Eisenelektroden auf und zwa unter Bildung leicht zersetzlicher Eisenchlorsauerstoffverbindunge diese letzteren zerfallen nun leicht, besonders in Berührung mit orga nischen Substanzen, Chlor und Sauerstoff abgebend, unter Abscheidun von voluminösem Eisenoxydhydrat, welches beim Niederfallen ein rasche Klärung des gereinigten Wassers hervorbringt.

Webster berechnet, dass zum Betrieb der Dynamomaschine in einer Anlage, welche pro 24 Stunden 5000 cbm Abwasser zu re nigen im stande ist, die Aufstellung einer Kraftmaschine von n 24 Pferdekräften erforderlich ist.

Als laufende Betriebsausgabe kommt bei diesem Verfahre ausser der Stromerzeugung noch die Erneuerung der allmählich si

[1]) In Crossness wird etwa die Hälfte der stark verunreinigten Londor Abwässer einem chemischen Reinigungsverfahren unterworfen.

Digitized by Google

auflösenden positiven Eisenelektroden in Betracht, und ist diese letztere Ausgabe keinesfalls so gering, wie man das den ersten Blick anzunehmen geneigt wäre.

Auch mag erwähnt sein, dass Webster kleine Apparate zur elektrochemischen Reinigung von Brunnen- und Leitungswasser in Vorschlag bringt, in welchen das geschilderte Prinzip zur Anwendung kommt.

Das Verfahren von Hermite, welches seit Ende 1888 in Rouen (kleinere Versuche sollen auch in Paris angestellt worden sein) im grösseren Massstabe und mit günstigem Erfolge mit Unterstützung der Behörden durchgeführt wurde, unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Websterschen. — Bei dem Hermiteschen Verfahren fällt die Anwendung von löslichen positiven Elektroden aus Eisen weg und werden als positive Elektroden solche aus Platin (in Form eines Platindrahtgeflechtes) angewendet, während die negativen Elektroden aus Zinkplatten bestehen. Die Ausführung geschieht hier in kleineren, nach Art der Accumulatoren (Sekundärelemente) konstruierten Apparaten, an welchen noch besondere Vorrichtungen zur Bewegung der Flüssigkeit sowie zur Reinigung der negativen Elektroden angebracht sind.

Auch nach dieser Methode kann die ganze Menge des zu reinigenden Abwassers einer direkten elektrochemischen Reinigung unterworfen werden; doch empfiehlt sie Hermite in erster Linie zu einer indirekten, welche darin besteht, dass man nur eine bestimmte Portion des zu reinigenden Abwassers, nach Zusatz von Chloriden (Kochsalz oder Chlorcalcium) in grösseren Mengen, in den erwähnten Apparaten der Elektrolyse unterwirft und die so gewonnene, an elektrolytischen Zersetzungsprodukten reiche Flüssigkeit, kurzweg „Reinigungsflüssigkeit" genannt, einer grösseren Portion des Abwassers zugibt. In Erweiterung dieser Methode begegnen wir auch dem Vorschlag, die „Reinigungsflüssigkeit" von einem Punkt aus den städtischen Abwasserleitungen, Gruben etc. zuzuführen, um daselbst das Abwasser, sozusagen im Entstehungsmoment, zu reinigen. Dass eine nachträgliche Klärung bezw. Filtration der so behandelten Abwässer erforderlich ist, erscheint als selbstverständlich [1]).

Im Laufe der letzten Jahre hat die elektrolytische Reinigung von Abwässern mehr und mehr Aufsehen erregt, besonders in Frankreich und England, da ja durch dieselbe der Elektrotechnik ein ganz

[1]) Prometheus I. p. 267.

Digitized by Google

neues Arbeitsfeld eröffnet wird. Nach dem Urteile des Conseil Cen trale d'Hygiène, welcher 1894 durch eine Kommission das Verfahre Hermites an Ort und Stelle, in Havre, prüfen liess, wird nicht de gewünschte Erfolg: rasche Sterilisation, erreicht. Diesem Urteil schliesst sich E. Klein in London an, welcher ausgedehnte Versuch mit diesem Verfahren angestellt hat. Das elektrolytische Meerwasse soll allerdings bakterienfrei werden, nicht aber damit vermischte Fäkalwasser, in welchem sich im Gegenteil die Bakterien vermehren In Bouillon befindliche Cholera- und Typhusbazillen liessen sich mittel der Hermiteflüssigkeit nicht vernichten.

Nach Hermite soll eine Lösung von $MgCl_2$ und NaCl, als auch Meerwasser, nach der elektrolytischen Behandlung $Mg(OCl)_2$ ent halten und dieses stärkere desinfizierende Eigenschaften besitzen a andere Hypochlorite. Die Prüfung dieser Behauptung durch A. Lam bert ergab, dass die Wirkung nur dem Chlor proportional ist. Der selbe ist der Ansicht, es wäre billiger, statt der Hermitesche Flüssigkeit Eau de Javelle anzuwenden [1]).

Inzwischen hat Hermite weitere Versuche angestellt, die abe noch kein abschliessendes Urteil zulassen [2]).

Als Elektrodenmaterial benutzt er jetzt Zinkscheiben un Glasstäbe von 12 mm Dicke, um welche Platinblech oder -gaze ge wunden ist. Vier derartige positive Platten kommen auf eine negativ In einem neueren Apparate, welcher an Lichtleitungen angeschlosse werden soll, verwendet Hermite negative Platten aus galvanisierte Eisenröhren. Eingehende Versuche über die technische Verwendba keit und Rentabilität dieser wichtigen Frage sind von Claudio Fern angestellt [3]). Derselbe stellte zunächst, im Einklang mit Webste fest, dass Elektroden aus Eisen im allgemeinen günstiger wirke als solche aus Kohle, Kupfer oder Platin, und dass bei gleichbleibend Stromstärke solche von grösserer Oberfläche (80 qcm) besser sind a kleinere (40—20 qcm); es ist also, unter sonst gleichen Umstände die Anwendung geringerer Stromdichten vorzuziehen.

Bezüglich der Stärke des Stromes und der Dauer der Ein wirkung desselben fand man, wie auch nicht anders zu erwarte war, dass die erzielte Wirkung mit Vergrösserung dieser beiden Fak toren zunimmt. Bei Anwendung eines Stromes von 0,5 bis 1,0 Am

---

[1]) Hyg. Rundschau **4**, p. 337; Bull. Soc. Chem., Paris (3) **11**, p. 650.
[2]) Electr. Rev. **34**, p. 263, **35**, p. 505.
[3]) Arch. f. Hyg. **18**, p. 207.

Digitized by Google

père, eiserner Elektroden von 80 qcm Oberfläche und 5 cm Abstand, wurden etwa zwei Drittel der in einem Liter Abwasser enthaltenen organischen Stoffe vernichtet, wobei die Zahl der Keime sich um das 50- bis 100fache verringerte. Immerhin war die reinigende bezw. keimtötende Wirkung eines Stromes von 0,42 Ampère nach einer Stunde geringer als die, welche durch Zusatz von 1 % Kalk hervorgebracht werden konnte. Durch einen derartigen Zusatz wurde nämlich das Wasser vollkommen keimfrei und blieb es auch nach 48 Stunden, während in dem elektrisch behandelten Abwasser nach dieser Zeit die Anzahl der Keime wieder um das 5fache zugenommen hatte.

Die stärkere Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwendung eiserner Elektroden mit grösserer Oberfläche kommt nicht durch eine grössere Ausscheidung von Eisenoxydhydrat allein zu stande; es wird im Gegenteil unter solchen Verhältnissen weniger Eisen ausgeschieden als bei Anwendung von grösseren Stromdichten. Bei kleiner Stromdichte verläuft die Elektrolyse regelmässiger, und es wird an der Kathode nahezu ebensoviel Eisen abgeschieden, als an der Anode in Lösung geht. Bei grossen Stromdichten dagegen entsteht an der Kathode kein festhaftender Eisenniederschlag mehr, und es verbleibt die an der Anode in Lösung gehende Menge von Eisen grösstenteils in der Flüssigkeit des Elektrolyten. Ganz schwache Ströme, wie z. B. solche von 0,063 Ampère auf die erwähnte Elektrodenfläche, üben auch bei längerer Einwirkung auf die Flüssigkeit keinen nennenswerten Einfluss aus. Hervorzuheben ist der Umstand, dass bei der elektrochemischen Reinigung, im Gegensatz zu den meisten bekannten chemischen Reinigungsverfahren, auch thatsächlich eine Reduktion von gewissen organischen Stoffen zu beobachten ist. Die gelösten organischen Stoffe des untersuchten Kanalwassers wurden z. B. bis zur Hälfte reduziert gefunden.

Einzelversuche mit der Reduktion von verschiedenen organischen Substanzen führten zu folgenden Ergebnissen: Oxalsäure in der Konzentration von 0,2‰ wurde nach einstündiger Wirkung eines Stromes von 0,55 Ampère zu zwei Dritteln reduziert. Weinsäure in gleicher Konzentration und bei Abwesenheit von Chloriden wurde nach einstündiger Wirkung eines Stromes von 0,60 Ampère auf ein Dreissigstel reduziert. Dieselbe Säure in der Konzentration von 1,0 % konnte selbst bei Anwesenheit von Chloriden und bei Anwendung stärkerer Ströme nicht reduziert werden. Rohr- und Traubenzuckerlösungen in schwächeren und stärkeren Konzentrationen, mit oder ohne Zusatz von Chloriden, konnten auch bei Anwendung von sehr starken Strö-

Digitized by Google

men (2,0) Ampère nicht reduziert werden. Der Zusatz von Chlornatrium begünstigte, durch Vermittelung des elektrolytisch abgeschiedenen Chlors, sehr wesentlich die Oxydation organischer Substanzen im Kanalwasser. Auf eine Lösung von Ammoniumchlorid von der Konzentration 0,0786 ‰, ebenso auf eine Harnstofflösung von 2,0 ‰ war keine nennenswerte Wirkung des Stromes nachweisbar. Salpetrige Säure wurde zum grossen Teil zu Ammoniak reduziert. Nach einstündiger Einwirkung eines Stromes von 1,2 Ampère auf eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium von der Konzentration 0,04 ‰ konnte in der Lösung nur Ammoniak und keine salpetrige Säure bezw. Salpetersäure mehr nachgewiesen werden. Eine besondere Wirkung des Stromes auf konzentrierten Harn, Fettemulsionen und auf unverdünnte Milch wurde nicht bemerkt; nur wurde der Harn alkalisch und gab zum Teil einen voluminösen Niederschlag etc.

Auf Grund seiner Versuche kommt Fermi zu dem Schlusse, dass das Wesen der Wirkung des Stromes bei dem in Rede stehenden Prozesse sowohl von chemischen als auch von physikalischen Momenten abhängt, was mit den früheren Angaben durchaus im Einklang steht. Während durch die Fällung von Eisenoxydhydrat einerseits und die Gasentwickelung an den Elektroden andererseits die im Abwasser suspendierten Stoffe teils niedergeschlagen, teils an der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelt werden, entstehen durch die chemische Wirkung der an den Elektroden sich abscheidenden Zersetzungsprodukte mannigfache Zersetzungen, Reduktionen, Oxydationen, Chlorierungen u. dergl. Die Keime organischer Stoffe werden dabei, wie alle anderen suspendierten Stoffe, im allgemeinen bloss niedergeschlagen; eine Vernichtung derselben findet nur in untergeordnetem Maasse statt, namentlich in unmittelbarer Nähe der positiven Elektrode und in dem Falle, dass sich an dieser letzteren Chlor oder ein anderes kräftig oxydierendes Agens bildet. Im Lichte dieser Betrachtungen scheint die Frage der elektrochemischen Reinigung von Abwässern wenig Aussicht auf praktischen Erfolg zu haben, zumal in Anbetracht des Umstandes, dass die Kosten des Betriebes sich bei weitem nicht so günstig berechnen, wie man das früher anzunehmen geneigt war.

Ebenfalls mit Hilfe der Elektricität, wenn auch von anderen Gesichtspunkten aus, versuchten Siemens und Halske ein Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern zu konstruieren, bei welchem das Ozon die wirksame Substanz sein sollte. Dadurch, dass genannte Firma den Gegenstand seit einigen Jahren hat fallen lassen, vermutlich wegen der Aussichtslosigkeit desselben bezüglich des Kosten-

Digitized by Google

punktes, verliert er nicht an Interesse; auch ist eine Ermöglichung desselben in der Zukunft nicht ausgeschlossen. Die Eigenschaft des Ozons, sich als hervorragendes Oxydationsmittel energisch mit organischen Stoffen zu verbinden, hat schon bald nach seiner Entdeckung durch Schönbein zu der jetzt allgemein anerkannten Ansicht geführt, dass in demselben ein wirksames Reinigungsmittel der atmosphärischen Luft zu erblicken sei. Diese Annahme hat namentlich durch die Untersuchungen von Wolffhügel eine Stütze erhalten [1]). Dieser vermochte unter gewissen Bedingungen in bewohnten Räumen Ozon nachzuweisen und schloss daraus, dass die Menge desselben, die sich in der Aussenluft befindet, auf vielverzweigten Wegen zu den Wohnhäusern gelangt und darin zunächst eine hinreichende Masse organischer Substanzen vorfindet, die es sofort oxydiert. Es lag der Gedanke nahe, dass das Ozon auch auf organische Stoffe einwirke, welche als Entstehungsursache ansteckender Krankheiten gelten und früher als Miasmen bezeichnet wurden. Versuche, die Luft in Krankenzimmern etc. durch Ozon zu verbessern, sind freilich fehlgeschlagen, jedenfalls weil die auf irgend eine Art dargestellte Menge Ozon nicht im entsprechenden Verhältnisse zu den vorhandenen oxydierbaren Substanzen stand. In der That konnte Wolffhügel beweisen, dass die Grösse des Luftwechsels für das Eintreten der Ozonreaktion in geschlossenen Räumen von Belang ist (l. c.). Die Thatsache, dass Ozon organische Stoffe vollständig zu vernichten im stande ist, wenn es nur in genügender Menge angewendet wird, musste den Schluss rechtfertigen, dass seine Verwendung in mancher Hinsicht nutzbringend werden könne; um so mehr, nachdem Fox [2]) nachgewiesen hatte, dass Schimmelsporen, Bakterien, Vibrionen und kleine Monaden durch dasselbe getötet werden können [3]).

Die Herstellung des Ozons in grösseren Mengen zu technischer Verwertung wurde von O. Fröhlich im Laboratorium der Firma Siemens und Halske versuchsweise unternommen. Sämtliche zu diesem Zwecke konstruierten Apparate beruhen im Prinzip auf der von W. v. Siemens angegebenen Ozonröhre [4]), wobei die Glimmentladung die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bewirkt. Das Verdienst Fröhlichs und seiner Mitarbeiter ist es, der Siemensschen Röhre eine Form gegeben zu haben, welche ihre technische Verwendung

[1]) Zeitschr. f. Biologie, XI.

[2]) l. c. p. 152.

[3]) Näheres siehe bei Ohlmüller, Ueber die Einwirkung des Ozons, Arb. a. d. K. Ges.-Amt, 1894.

[4]) Pogg. A. 102, p. 120.

Digitized by Google

ermöglicht. Durch die Benutzung von Glimmer, Celluloid, Hartgummi, Email, Porzellan etc. zur Herstellung der dielektrischen Schicht sowie insbesondere durch zweckmässige Anordnung dieser Materiale wurde in erster Linie eine grössere Festigkeit des Apparates erzielt und dann weiterhin die Möglichkeit gegeben, ihn in beliebiger Grösse herzustellen [1]).

Mittels ihres äusserst vervollkommneten Apparates waren Siemens und Halske im stande, bei Verwendung der gewöhnlichen Wechselstrommaschinen und Induktoren mit einer Pferdekraft in einer Sekunde 3 mg Ozon aus Luft darzustellen und es wurde erwartet, diese Mengen durch eigens konstruierte Maschinen auf 9 mg steigern zu können.

Die Versuche Ohlmüllers bezüglich der Wirksamkeit des Ozons erstreckten sich auf Bakterien unter verschiedenen Umständen teils in Luft, teils in Flüssigkeiten. Das Ergebnis war, dass in einer Flüssigkeit, welche neben Bakterien auch andere oxydierbare Stoffe enthielt, zuerst letztere oxydiert, dann erst die Organismen in wenigen Augenblicken getötet wurden, und zwar alle Arten: Cholera-, Typhus-, Milzbrand- u. s. w. Bazillen. Ozon wird sich also mit Vorteil verwenden lassen, wenn das Wasser nicht zu stark mit lebloser organischer Substanz verunreinigt ist. Der Erfolg ist der gleiche, wenn die Menge der leblosen organischen Masse bis zu einem gewissen Grade durch das Ozon oxydiert ist.

Die von Fröhlich und seinen Mitarbeitern konstruierten Apparate ermöglichen die Herstellung grösserer Mengen von Ozon in einfacher und billiger Weise. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass es mit Hilfe derselben zur Reinigung und Sterilisierung von Trink- und Flusswässern nutzbar gemacht werden kann. Inwieweit mittels des Ozons in Abwässern solche gelöste organische Stoffe unschädlich gemacht werden können, deren Entfernung bei den bisher bekannten mechanischen und chemischen Klärverfahren nur unvollständig gelang, ist nicht abzusehen. In jedem Falle würde eine möglichst vollkommene Ausnützung des Ozons zu erstreben sein [2]).

Ein Patent darauf, überflüssiges Ozon aus dem damit sterilisierten Wasser zu entfernen, hat G. Oppermann genommen [3]). Danach soll diese Entfernung sich als notwendig herausgestellt haben,

[1]) Wegen Einzelheiten siehe Elektrot. Zeitschr. 1891, Nr. 26, p. 7.

[2]) Nach Ohlmüller, Einwirkung des Ozons auf Bakterien, Arb. a. d. K. Ges.-Amt, 1894.

[3]) D.R.P. Nr. 76858, 1894.

Digitized by Google

und wird durch (nochmalige) Elektrolyse mittels Aluminiumelektroden erreicht, wobei Thonerdehydrat entsteht.

Abwasserverhältnisse in verschiedenen Betrieben.

Zuckerfabriken.

Zur Fabrikation des Rübenzuckers sind bedeutende Wassermengen erforderlich, welche nach dem Durchgang durch den Betrieb wieder abfliessen und in manchen Gegenden, in denen zahlreiche Zuckerfabriken bestehen, zu einer grossen Plage geworden sind. Eine Fabrik, welche täglich 3000 Zentner Rüben verarbeitet, liefert eine solche Menge von Abwasser, wie eine Stadt von 25 000 Einwohnern, aber diese Menge enthält soviel organische Stoffe, wie das Abwasser einer Stadt von 50 000 Einwohnern[1]). Die Abwässer dieser Zuckerfabriken führten einem Stadtgraben innerhalb 24 Stunden ca. 1600 kg organische, 360 kg anorganische Stoffe und 180 kg Knochenkohle zu[2]). Die Abwässer bestehen aus den Abgängen der Rübenschwemme und -wäsche, der Schnitzelpressung, der Diffusion, der Osmose und der Knochenkohlereinigung; sie enthalten ausser den in Lösung gegangenen Substanzen noch erhebliche Mengen suspendierte Teilchen, von denen sie in sog. Sedimentiergruben befreit werden. Das aus letzteren abfliessende Wasser ist immer noch milchig-trübe, reagiert sauer und enthält Schwefelwasserstoff. In einem Liter davon wurden bestimmt (Milligramme)[3]):

Organ.,	darin N	S	SO_3	P_2O_5	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	R_2O_3	Cl	SiO_2
531,8	101,5	74,5	19,2	8,0	53,5	55,9	269,9	43,0	136,8	112,9	27,2

Die Absätze der Sedimentiergruben enthielten:

Wasser %	Organische Substanz %	Darin Stickstoff %	Schwefelsäure %	Phosphorsäure %	Kali %	Natron %	Kalk %	Magnesia %	Eisenoxyd + Thonerde %	Chlor %	Kieselsäure %	Kohlensäure %
Trocken	0,35	0,373	0,33	0,34	0,79	0,14	7,30	1,28	9,73	—	1,04	3,65
2,767	7,959	0,311	0,044	0,429	0,091	0,061	1,049	0,300	2,590	0,007	0,010	0,546
3,540	9,384	0,379	0,213	0,683	0,058	0,089	1,399	0,156	2,333	0,023	0,007	0,166
4,05	6,60	0,44	1,32	3,09	1,001	0,530	1,001	—	7,24	0,031	—	1,28

[1]) A. Bodenbender, Deutsche Zuckerindustrie 1887, p. 289.

[2]) Knapp, Vierteljahrsh. f. öffentl. Gesundheit 1870, p. 1.

[3]) Breitenlohner, Centralbl. f. Landeskult. in Böhmen 1869, p. 294.

Digitized by Google

Das Abwasser einer weiteren Zuckerfabrik enthielt nach König

	Organische Substanz mg	Mineralstoffe mg	Gesamt-Stickstoff mg	Kali mg	Kalk mg	Phosphorsäure mg
Direkt aus der Fabrik abfliessendes Wasser . .	718,0	3308,0	20,9	79,0	169,0	15,0
Aus dem Sammelteich . .	504,0	3225,0	17,6	71,0	169,0	—
Osmosewasser	1277,0	4650,0	560,0	2620,0	86,0	—

Derselbe untersuchte auch das Abwasser einer Fabrik vor un nach dem Sedimentieren sowie das Osmosewasser:

Suspendierte Stoffe (in Milligramm)			Gelöste Stoffe (in Milligramm)						
Unorganische	Organische	Stickstoff	Im Ganzen	Mineralstoffe	Glühverlust	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Kalk
962,5	350,0	26,6	1425,0	905,0	520,0	126,4	24,0	25,1	185,(

Aus diesen und zahlreichen anderen Analysen ergibt sich, das die Abwässer der Zuckerfabriken sowohl viele suspendierte Unreinig keiten als auch in Lösung befindliche anorganische und organisch Stoffe enthalten, und zwar sind letztere durchweg sehr zur Fäulni geneigt. Sehr reich an gelösten Stoffen dieser Art sind die Osmose wässer, die deshalb und besonders wegen ihres hohen Gehaltes a Stickstoff und Kali vielfach zur Gewinnung von Dünger dienen.

Die Nachteile und Belästigungen dieser Abwässer treten erst z Beginn des Sommers zu Tage; während der in die Wintermonat fallenden Thätigkeit der Zuckerfabriken ist davon wenig zu be merken.

In einem durch solche Wässer verunreinigten Bache starbe während dreier Jahre beim Eintritt warmer Witterung jedesmal plötz lich sämtliche Fische. In welchem Grade die Verunreinigung statt fand, stellte J. König durch Untersuchung des Wassers des (Soeste-Baches und des Abwassers fest:

Digitized by Google

	Gesamtabdampfrückstand	Glühverlust des filtrierten Wassers	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	In Salzsäure unlöslicher Rückstand	Stickstoff	Salpetrige Säure	Kalk	Kali	In 1 ccm entwickelungsfähige Keime von Mikrophyten
	Milligramm								
Abgangwasser der Fabrik	760,8	52,4	15,2	255,6	15,1	0	156,8	16,6	25 000
Soeste-Bach vor Aufnahme des Abgangswassers . .	369,2	40,0	4,5	6,0	8,0	sehr viel	140,0	7,0	60 000
Soeste-Bach nach Aufnahme des Abgangswassers (Mittel von 4 Stellen)	426,6	51,9	5,6	23,1	11,3	viel	156,1	8,0	144 200

Die in Fäulnis übergegangenen Abwässer der Zuckerfabriken esitzen einen sehr widerlichen Geruch und enthalten unter anderem iel Schwefelwasserstoff; ihrem Charakter nach stehen sie den Kanalitionsabflüssen der Städte sehr nahe, ohne jedoch von vornherein die rosse Gefährlichkeit letzterer bezüglich krankheiterregender Mikrorganismen, wie Cholera- und Typhusbazillen etc., zu besitzen. Immerin ist ein dadurch verunreinigtes Fluss- oder Brunnenwasser unrauchbar und auch zu vielen technischen und häuslichen Verwendungen icht geeignet; desgleichen bilden die widerlichen Ausdünstungen dieser bwässer eine häufig sehr grosse Plage. Nach Rupprecht[1]) wurde n Brunnen dadurch derart verunreinigt, dass nach dem Genusse des Vassers in einer Familie „typhöse" Krankheiten auftraten. Der runnen enthielt alle Organismen, die sich in dem das Abwasser aufehmenden Flusse fanden, speziell Diatomellen. Von Algen fand sich esonders der Wasserflachs, Leptomitus lacteus.

Reinigung.

Die Zuckerfabriken haben bezüglich der Reinigung ihrer Abässer insofern einen sehr schweren Stand, als die Mengen derselben hr gross, die Kosten also bedeutend sind; dabei ist die Art der elästigung — hauptsächlich der penetrante Geruch — so fühlbar, ass sie endlose Klagen und Beschwerden über sich ergehen lassen üssen. Den Abwässern wurden alle möglichen gefährlichen Eigen-

[1]) Deutsche Wochenschr. f. Gesundh. und Rettungsw. 1884, p. 39.

Digitized by Google

schaften nachgesagt, über die sich mangels genügend langer Erfahrung gar nicht diskutieren liess, die also nicht so leicht zu widerlegen waren. Uebertriebene Ansprüche bezüglich Reinigung der Abwässer würden, wenn dieselben gesetzliche Sanktion fänden, eine schwere Schädigung für diese wichtige Industrie bilden. Mit dieser Frage beschäftigte sich der 1894 tagende Internationale Kongress für angewandte Chemie (Brüssel und Antwerpen) und kam zu folgenden Resolutionen:

1. Es ist nie bewiesen, dass die Abwässer der Zuckerfabriken eine infektiöse Krankheit verursacht haben.

2. Der Abfluss der Kondenswässer (kalt oder warm) in Flüsse oder Kanäle bietet keinerlei Nachteile, ebensowenig die Waschwässer der Kohlensäure.

3. Um die Verschlammung von Flussläufen durch die Abwässer durch Rübenschwemme und -wäsche zu verhindern, genügt es, diese Abwässer mechanisch in Absatzbassins zu reinigen.

4. Abwässer der Schnitzelpressen, der Diffusion, der Knochenkohlewäsche etc. werden bis jetzt am besten durch Irrigation gereinigt, und ist diese stets zu empfehlen, soweit ihre Ausführung möglich ist. Wenn nicht, so kann man ein anderes, den einzelnen Fällen angepasstes System wählen, vorausgesetzt, dass begründete Klagen vorliegen.

Es ist unmöglich, ein einziges Reinigungsmittel für alle Fälle vorzuschreiben. Die Regierungen sollten am besten je eine Kommission ernennen, die aus kompetenten Männern aus der Zuckerindustrie und Verwaltungsbeamten bestände, und in jedem einzelnen Falle zu entscheiden hätte, welche Reinigungsmethode angewendet werden sollte.

5. Fabriken, die an Flüssen liegen, sollen ihre Abwässer frei in dieselben fliessen lassen dürfen, wenn die fliessende Wassermenge derselben wenigstens 50mal grösser ist als die des Abwassers [1]); vergl. p. 290 d. Schr.

Inzwischen, d. h. bis zur gesetzlichen Regelung dieser Angelegenheit, ist es jeder Fabrik überlassen, ihre Abwässer nach einem beliebigen Verfahren unschädlich zu machen. Die Zahl der Vorschläge ist gross, die Erfahrung nicht alt, also die Wahl schwer. In vielen Fällen ergab sich bald die Wertlosigkeit der einen oder anderen Methode oder wurde wenigstens der Wert von denen bestritten, die ein Interesse daran hatten, die Reinigung der Abwässer zu verlangen

[1]) Chem. Zeit. 1894, p. 1279.

Digitized by Google

Wegen der endlosen Streitigkeiten und Beschwerden wurden auf Veranlassung der Minister für Handel und Gewerbe, des Innern und für Landwirtschaft Untersuchungen über den Wert verschiedener Reinigungsmethoden für Zuckerfabrikabwässer angestellt und veröffentlicht [1]). Die Prüfung erstreckte sich auf fünf in verschiedenen Fabriken eingeführte Methoden:

1. Verfahren von Knauer. D.R.P. Nr. 6211.

Dasselbe beruht im wesentlichen darauf, dass nach mechanischer Entfernung von Schnitzeln, Schlamm und Schaum die kalten Abwässer in sog. Gegenstromkühlern mittels der heissen Abwässer, Abdampfes und der Feuergase oder auch direkten Dampfes auf 80° und mehr erhitzt werden und dann unter Zusatz von Kalkmilch und Manganchlorür eine völlige Abscheidung der organischen, fäulnis- und gärungsfähigen Stoffe erstrebt wird; nach dieser Behandlung wird das Abwasser in den Gegenstromkühlern und darauf mittels Gradierwerken abgekühlt.

2. Verfahren von Elsässer.

Dieses bezweckt eine Abgärung der Schmutzwässer mit nachfolgender Berieselung. Sämtliche Abwässer werden in Gärbottichen vereinigt und gesammelt, fliessen nach Abscheidung der suspendierten Stoffe und unter Zurückhaltung des Schaumes auf drainierte Rieselfelder, nachdem sie ein Gefäss passiert haben, in welchem sie kontinuierlich mit Luft imprägniert wurden, wodurch oxydierbare Substanzen unschädlich gemacht werden sollen.

3. Verfahren von A. Müller-Schweder.

Während die bisher übliche Behandlung der Abwässer bezweckt, die Thätigkeit der Organismen zu vernichten, soll dieselbe hiernach planmässig gefördert werden, um die Kohlehydrate und ähnliche stickstofffreie oder -arme organische, überhaupt alle Substanzen zu entfernen, die sich der Ausfällung und Absorption durch Chemikalien oder durch den Boden entziehen. Zur Beförderung der Gärung werden Fermente und Nährstoffe für diese zugesetzt; schliesslich wird mit Kalkmilch geklärt und auf drainierten Rieselfeldern die Reinigung beendet. Die von der Rübenwäsche, dem Knochenkohlehause und der Diffusion kommenden Abwässer werden gesondert in gemauerte Gruben geleitet, um abzusetzen.

4. Verfahren der Zuckerfabrik Stöbnitz.

Die Abwässer der Schnitzelpressung werden in einen hochliegenden

[1]) Die Ergebnisse d. amtl. Verhandl. z. Prüf. d. Abfl. aus Rohzuckerf. 1885.

Digitized by Google

Oberflächenkondensator gepumpt und nach Zusatz von 0,5 % Aetzkalk durch Dampf auf 80° erwärmt. Die Rübenwaschwässer fliessen durch einen Rost, welcher alle groben Verunreinigungen zurückhält, und vereinigen sich mit ersteren und mit dem Diffusions- und Spülwasser. Die gesamten Abwässer gelangen dann in ein System von 15 Absatz- und Klärbassins, wo sie mit den Abflüssen des Knochenkohlehauses und den von Schlamm befreiten Kesselabblasewässern zusammentreffen. Nach dem Klären wird das Wasser auf ein Hochreservoir gepumpt, fliesst durch ein Gradierwerk und schliesslich auf eine drainierte Wiese in „wilder Berieselung", d. h. ohne wechselnde Anstauvorrichtungen. Der gesammelte Schlamm dient zur Düngung.

5. Verfahren der Zuckerfabrik Körbisdorf.

Die Abflüsse der Diffusion und Schnitzelpressung und die letzten Filterabwässer werden abwechselnd in zwei eisernen Kasten unter Zusatz von 0,5% Aetzkalk mittels Retour- und direkten Dampfes auf 80° erwärmt und fliessen dann zusammen mit den Rübenwaschwässern nach und nach durch elf Absatzbassins. Das geklärte Wasser läuft ab; der Schlamm wird in einem Bassin gesammelt, welches am Schlusse der Campagne geleert wird. Das geklärte Wasser gelangt behufs weiteren Absetzens in zwei in der Nähe des Gradierwerkes gelegene Bassins, vereinigt sich mit dem durch das Gradierwerk abgekühlten Fallwasser und gelangt mit durchschnittlich 25° C. in einen Bach.

Die Kohlenhauswässer werden zunächst in mehreren kleinen Bassins sedimentiert, fliessen auf ein im oberen Teile drainiertes Wiesenterrain von ca. 75 ha Fläche, um auf dem unteren nicht drainierten Teile zu versumpfen.

Die nach diesen Methoden gereinigten Abwässer wurden von Degener und von Märcker chemisch, von F. Cohn mikroskopisch untersucht; die von Degener gewonnenen analytischen Ergebnisse füllen zwei grosse Tabellen[1]) und führten im wesentlichen zu folgendem Urteile über die Wirksamkeit der Methoden:

Ganz tadellos ist keines der untersuchten Wässer; die von der Stöbnitzer Fabrik und nach Elsässers Verfahren gereinigten zeigen die beste Beschaffenheit. Letztere wiesen bei ihrer Ankunft im Laboratorium zwar noch geringe Mengen lebende Fäulnisfermente auf, zeigten aber auch bei weiterer Kultivierung keinen belästigenden Geruch und waren sehr haltbar. Der Gärungs- und Fäulnisprozess war also im letzten Stadium begriffen und müsste im Freien sehr bald

[1]) König 259 ff.

Digitized by Google

beendet sein. Diese so gereinigten Abwässer könnten unbedenklich auch kleineren Wasserläufen zugeführt werden; ein Versuch lehrte, dass junge Fische sogar in dem unverdünnten Abwasser ohne Nachteil leben blieben.

Das nach Müller gereinigte Abwasser war noch in lebhaftester Gärung begriffen und enthielt viel organische Substanz. Nach einigen Tagen entwickelten sich zahlreiche Fäulnisbakterien; Schwefelwasserstoff und übler Geruch überhaupt wurden bemerkbar. Es wäre nicht angängig gewesen, diese Wässer in einen kleineren Wasserlauf abzulassen. Die betreffende Fabrik hatte allerdings das Müllersche Verfahren nicht in voller Uebereinstimmung mit den Angaben des Erfinders angewendet.

Das Körbisdorfer gereinigte Abwasser (ohne Fall- und Kohlenhauswasser) war von geringer Haltbarkeit. Nach dem Ausfällen des Kalkes trat eine lebhafte faulige Gärung ein mit entsprechendem Geruche. Die Reinigung war also auch ungenügend.

Eine ziemlich grosse Haltbarkeit zeigten die nach Knauer gereinigten Abwässer. Der in grossem Ueberschusse vorhandene Aetzkalk hatte aber die Entwickelung der Organismen nicht in allen Fällen völlig unterdrückt, wenngleich eine nennenswerte Vermehrung nicht stattfand.

Die blosse Gegenwart oder Abwesenheit von Fäulnisfermenten gilt jedoch nicht als Kriterium dafür, ob ein Wasser schädlich ist oder nicht, sondern nur die Fähigkeit desselben, ihre Entwickelung zu fördern oder nicht. Einen wertvollen Anhaltepunkt für die Haltbarkeit der nach Knauer gereinigten Abwässer findet man in der Beschaffenheit derselben nach dem Gradieren. Hiebei zeigt es sich infolge der für Bakterienentwickelung günstigen Temperatur und Minderung des antiseptischen Einflusses des Kalkes, welcher grösstenteils ausfällt, dass diese Wässer mehr oder weniger intensiv in Fäulnis übergehen; einige kamen schon in solchem Zustande an, andere hielten sich nur noch kurze Zeit, besonders nach dem Ausfällen des Kalkes.

Im allgemeinen sind also die nach diesem Verfahren behandelten Abwässer im ungradierten Zustande sehr, nach dem Gradieren und gänzlichem oder teilweisem Verluste des Kalkes nur wenig haltbar. Ihr Gehalt an organischer, besonders stickstoffreicher Substanz ist grösser als der nach Stöbnitzer oder Elsässers Verfahren gereinigten Abwässer. Immerhin sind die erzielten Resultate beachtenswert.

Die Resultate der Märckerschen Untersuchungen decken sich im ganzen mit denen Degeners.

Digitized by Google

Da nur die gereinigten, nicht aber auch die ursprünglichen Ab
wässer analysiert wurden, so konnten Vergleiche bezüglich der quanti
tativen Wirksamkeit der Methoden nicht angestellt werden.

Jedenfalls wurde durch keines der besprochenen fünf Verfahre
ein Abwasser wieder in den ursprünglichen Zustand der Reinhei
zurückgeführt; es ist daher auch die Beantwortung der Frage, nac
welchem die relativ günstigsten Resultate erzielt wurden, nich
möglich.

Die Gradierwerke schmälern offenbar den antiseptischen Einflus
des Kalkes, da sie die Ausfällung desselben und folglich die Neutrali
sation verursachen resp. beschleunigen.

Die sogenannte „Rieselung" kann kaum als solche aufgefass
werden, da der wesentliche Faktor einer solchen, die Vegetation, be
der vorzugsweise im Winter liegenden Thätigkeit der Zuckerfabrike
wegfällt, also nur eine Absorption und Filtration durch den Erdbode
in Frage kommen könnten. Beide machen sich aber nur unvollkomme
geltend.

Die mikroskopische Untersuchung von Professor Ferd. Cohn er
streckte sich auf die Reinigungssedimente und auf das Verhalten de
gereinigten Abwässer gegen Pasteursche Nährlösung und gege
eine 10%ige wässerige Lösung von Malzextrakt. Professor Coh
stellte folgendes fest:

Durch den Aetzkalk werden alle mechanischen Verunreinigunge
und alle Organismen abgeschieden; das Wasser wird und bleibt kla
solange es alkalisch reagiert, ist keimfrei und steril. Nährlösunge
werden in der Regel nicht dadurch getrübt.

In allen Fabriken, die nach einem der vorliegenden Verfahre
arbeiteten, wurde das Wasser im weiteren Verlaufe der Reinigun
durch Aufnahme von Kohlensäure neutral.

Durch den Kalk werden die meisten Fäulnisorganismen, beson
ders Mycelpilze und Infusorien, dauernd beseitigt resp. getötet, komme
also für das wieder neutral gewordene Wasser nicht mehr in Betrach
Einige Arten von Bakterien werden aber durch den Kalk nicht ver
nichtet, sondern nur in ihrer Vermehrung gestört; auch nach einge
tretener Neutralisation wird diese Beeinflussung nicht erheblich au
gehoben, so dass intensive Fäulnisprozesse nicht auftreten könne
Nährlösungen werden durch solches neutrales Wasser aber getrüb
Auch im alkalischen Wasser enthält der Bodensatz und die an d
Oberfläche bleibende Ausscheidung entwickelungsfähige Keime vo
Bakterien, die sich in Nährlösung sofort reichlich vermehren. Nach

Digitized by Google

dem das Wasser neutral geworden ist, vermehren sich die Bakterien im Absatze selbst sehr reichlich, so dass dieser eine ergiebige Quelle der Fäulnis bildet.

Die im Wasser enthaltenen fäulnisfähigen organischen Stoffe werden durch den Kalk nicht derart verändert, dass sie nicht mehr fäulnisfähig wären; vielmehr können sie in weiterem Verlaufe der Reinigung, sobald die Verhältnisse es begünstigen, einer starken Fäulnis unterliegen.

Zur Berieselung gelangten die Schmutzwässer stets im Zustande intensiver Fäulnis, welche nicht nur durch unendliche Vermehrung der Bakterien, Monaden und Protozoen, durch Bildung von Zoogloenflecken und farblose Leptothrixmassen, sondern auch durch milchige Trübung, Gestank, Abscheidung von Schwefelwasserstoff, Schwefeleisen und Schwefel gekennzeichnet war. Aber auch die Abflüsse der Drainröhren waren noch in starker Fäulnis, so dass der Erdboden dem Abwasser weder die fäulnisfähige Substanz noch auch die Fermente in genügendem Maasse entzogen hatte. Auf die Ursache hievon wurde schon oben hingewiesen: diese Rieselung ist eben keine, weil die Vegetation gänzlich fehlt.

Die Fäulnis ist nach einiger Zeit beendet; das bis dahin milchige und übelriechende Wasser wird klar, und grüne und braune Algen, zumeist Conferven und Diatomeen, kommen zum Vorschein wie in gewöhnlichem Graben- oder Bachwasser.

Die Stöbnitzer Methode weicht von den anderen insofern ab, als die Kohlenhausabflüsse ohne vorhergängige Gärung successive mit Salzsäure und Soda gekocht wurden, infolgedessen massenhaft getötete Bakterien zwischen Kohlenbröckchen, aber auch lebensfähige Keime enthalten, die sich nach einiger Zeit vermehren und besonders im Bodensatz reichlich umherschwärmen; dieser trübt daher Nährlösungen. Nach der Berieselung zeigen diese Abwässer starke Fäulnis, wenn vielleicht auch in geringerem Grade als die der anderen Fabriken; erst nach Beendigung der Fäulnis hat das Wasser eine bessere Beschaffenheit, entwickelt grüne Algen und — wegen seines Eisengehaltes — die braunen Filzmassen der Lyngbya ochracea.

Ein befriedigendes Ergebnis haben demnach diese Methoden nicht geliefert. Das Schlussgutachten der eingangs erwähnten Kommission in ihrem Berichte an die betreffenden Minister lautete dahin, dass ein rationell eingerichtetes und betriebenes Berieselungs- und Aufstauverfahren nach vorgängiger freiwilliger Abgärung der Schmutzwässer, wie es nach Elsässers Methode stattfindet, relativ am meisten

Digitized by Google

zu empfehlen sei, sofern geeignete Ländereien vorhanden seien, weil durch ein solches Verfahren bei sehr geringen Betriebskosten ein günstiger Reinigungseffekt namentlich in Ansehung der organisch-chemischen Substanz erzielt werde. Das Stöbnitzer Verfahren würde voraussichtlich noch höhere Reinigungseffekte liefern, sei aber weit teurer. Da es zunächst nur in dieser einen Fabrik zur Durchführung gelangt sei, empfehle es sich, weitere Erfahrungen damit zu sammeln.

Das Knauersche Verfahren könne erst in zweiter Linie in Betracht kommen, weil seine Leistungen nicht im richtigen Verhältnisse zu den Anlage- und Unterhaltungskosten ständen, auch hinter dem ersten zurückblieben.

Im Gegensatz zu diesem Urteile äusserte sich die technische Deputation für Gewerbe in Berlin, welcher das gesamte Material von den Ministern zur Begutachtung überwiesen wurde, dahin, dass der Kostenpunkt zunächst nicht in Betracht komme, sondern nur die Wirksamkeit; danach könne das Elsässersche Verfahren nicht empfohlen werden, weil die sogenannte Berieselung nicht ihrem Zwecke genüge und daher vom sanitären Standpunkte nicht unbedenklich sei. Das Stöbnitzer Verfahren sei im wesentlichen dem Knauerschen analog, könne daher mit diesem zusammengefasst werden. Das Knauersche habe insofern den grössten Erfolg erzielt, als durch dasselbe die Organismen völlig vernichtet wurden, und dass die danach behandelten Wässer sich passiv verhielten, solange sie alkalisch waren, dass eine blosse Absorption durch den Erdboden genüge, um den Rest noch vorhandener und etwa bedenklicher organischer Substanz unschädlich zu machen, falls es nicht anginge, sie in grössere Wasserläufe fliessen zu lassen. Zu einer von Staats wegen zu erlassenden Vorschrift sei freilich nicht die nötige Klarheit vorhanden; es schiene jedoch durch das Knauersche Verfahren diejenige Grundlage gewonnen zu sein, auf welcher weiter zu arbeiten sei.

Eine zweite Denkschrift berichtet über die Ergebnisse der im Betriebsjahre 1884/85 angestellten amtlichen Versuche über die Verfahren von Nahnsen, Oppermann, Röckner-Rothe, Hulwa und Elsässer. Das Müllersche war bereits allgemein verlassen, das Knauersche wurde nur noch vereinzelt angewendet.

Nahnsen verwandte Aluminiumsulfat, lösliche Kieselsäure und Kalkmilch. Die mit den Fällungsmitteln versetzten Schmutzwässer durchfliessen eine Reihe von Absatzbassins, von welchen die Hälfte abwechselnd ausgeschaltet werden kann zur Entfernung der Sedimente, und gelangen danach in fliessendes Wasser. Während sich das Schmutz-

Digitized by Google

wasser vor dem Eintritt in die Reinigungsstation im Zustande intensivster Fäulnis befindet, ist es nach der Reinigung klar, gelb gefärbt und stark alkalisch.

Das Oppermannsche Verfahren ist beschrieben p. 340. Rothe-Röckner leiten das mit Kalkmilch und Magnesiumsulfat versetzte Abwasser in eine Vertiefung, aus welcher es durch einen sogenannten Stromverteiler in einen etwa 8 m hohen Kessel soweit aufgesaugt wird, dass es durch ein Ueberlaufsrohr ununterbrochen abfliessen kann; der Schlamm wird ausgepumpt.

Die Methode von Hulwa ist beschrieben p. 341. Das Elsässersche Verfahren wurde nochmals in zwei Fabriken geprüft und führte die Kommission zu der Ansicht, dass ein nach demselben gereinigtes Wasser ohne Bedenken einem jeden, auch dem kleinsten Wasserlaufe übergeben werden könnte, und dass die seit der früheren Besichtigung (in der einen Fabrik) stattgehabte vierjährige Benützung der Rieselanlage ihre Wirksamkeit ganz bedeutend erhöht habe. Die Kommission kam weiterhin zu der Ansicht, dass eine Berieselungsanlage augenscheinlich einiger Jahre bedürfe, um in einen anhaltenden Zustand vollkommener Wirksamkeit zu gelangen, teils weil erst nach längerer Zeit die Benarbung der Flächen eine genügende dichte wird, und teils weil die über den Drains liegende Erde ebenfalls längerer Zeit bedarf, um die dichte ursprüngliche Struktur wieder zu erhalten.

Die angewandten Fällungsmittel hatten folgende Zusammensetzung:

	Nahnsen
Wasser	31,40 bis 38,61 %
Thonerde und etwas Eisenoxyd	9,00 „ 12,52 „
Kalk	0,05 „ 1,65 „
Schwefelsäure	18,61 „ 27,99 „
In Salzsäure unlöslich	20,95 „ 38,06 „

	Oppermann	Rothe-Röckner
Wasser (und Verlust)	18,84 bis 31,65 %	23,26 %
Eisenoxyd + Thonerde	Spur „ 0,73 „	0,45 „
Magnesia	19,63 „ 23,72 „	20,83 „
Kalk	2,67 „ 4,88 „	5,58 „
Schwefelsäure	40,65 „ 50,74 „	47,65 „
In Salzsäure unlöslich	3,59 „ 4,96 „	2,23 „

Die Zuckerfabrik Aderstedt verwandte nach Oppermanns Verfahren:

Digitized by Google

	Datum der Probeentnahme	Trockenrückstand	Glühverlust	Suspendiert	Gesamt-Kohlenstoff	Ammoniak-Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Schwefelwasserstoff
Hessen, vor der Berieselung	19. 11. 89	1 432	582	546	42,1	19,9	14	54	204	Vorh.
„ nach der Berieselung . . .	19. 11. 89	888	114	20	7,3	1,2	2	13	306	0
„ vor der Berieselung	3. 12. 89	1 490	748	553	47,4	25,3	11	56	189	Vorh.
„ nach der Berieselung . . .	3. 12. 89	857	117	22	5,8	1,3	3	14	275	0
„ vor der Berieselung	22. 12. 90	1 014	362	184	36,7	5,0	7	51	177	Vorh.
„ nach der Berieselung . . .	22. 12. 90	923	104	21	4,8	0,2	1	9	280	0
„ vor der Berieselung	15. 1. 91	963	387	157	31,8	5,0	6	44	175	Vorh.
„ nach der Berieselung . . .	15. 1. 91	938	200	27	9,6	0,4	2	12	287	0
Mattierzoll, vor der Berieselung . .	3. 12. 89	1 131	420	150	23,6	12,2	9	44	280	Sp.
„ vor der Berieselung . .	23. 12. 90	1 279	581	152	24,9	2,5	7	55	180	0
„ nach der Berieselung . .	23. 12. 90	924	110	20	6,3	0,8	2	19	272	0
Uefingen, vor der Berieselung . . .	8. 12. 90	13 033	1 681	11 143	41,2	3,3	16	64	249	0
Rühland & Co., vor der Berieselung .	31. 1. 91	2 390	1 367	352	38,4	2,5	11	93	300	Vorh.
Hessen, Abf. a. d. Absatzbehälter . .	15. 1. 91	953	375	103	15,7	0,7	5	40	175	Erhebl.
Dasselbe	22. 1. 91	1 001	412	86	17,2	0,7	5	41	179	Desgl.
Hessen, Abf. a. d. Kohlenwäsche . .	15. 1. 91	979	412	241	50,3	13,2	16	42	169	0
Dasselbe	22. 1. 91	1 128	461	241	47,4	13,2	10	47	186	0

Salpetersäure und Salpetrigsäure konnten nirgends nachgewiesen werden.

Digitized by Google

	Schwefelsaure Thonerde	Kieselsäureabfall
Wasser	39,86 %	29,89 %
Thonerde + Eisenoxyd .	11,60 bis 12,11 %	1,55 bis 2,55 %
Kalk	0,37 „ 0,74 „	0,28 „ 2,31 „
Schwefelsäure	28,32 „ 30,34 „	1,84 „ 1,91 „
Kieselsäure	17,32 „ 20,38 „	58,47 „
In Salzsäure unlöslich .		8,07 „

Die Analyse der ursprünglichen und gereinigten Abwässer ergab bedeutende Differenzen in den Befunden der beiden Chemiker, die hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass die Proben ungleich lange Zeit vor der Analysierung aufbewahrt wurden; auch entsprachen die Proben des ungereinigten Wassers nicht denen des gereinigten, da keine Rücksicht darauf genommen wurde, wielange Zeit das Wasser zum Durchfliessen des Klärbassins brauchte. Schlüsse von Bedeutung können daher aus diesen Versuchen nicht gezogen werden [1]).

Die Reinigung der Zuckerfabrikabwässer mittels Berieselung scheint im allgemeinen sehr gute Resultate zu geben und wird daher von verschiedenen Seiten sehr empfohlen. H. Schulze teilt Analysen von Abwasser vor und nach der Berieselung mit (s. Tabelle S. 338); Fischer, Das Wasser p. 192), aus denen hervorgeht, dass die Zuckerfabrikabwässer gewaltige Mengen von wertvollen Dungstoffen enthalten, die bei einzelnen Fabriken für eine Campagne ein Kapital von ca. 20000 M. darstellen können. Wenn daher die Abwässer unbenützt abfliessen, so ist das ein grosser Fehler. Leider haben die meisten Fakriken zu kleine Flächen zur Verfügung, um ihre Schmutzwässer völlig ausnützen zu können. Nach den Anforderungen der Gewerberäte genügen 3 bis 4 ha für 500 Ctr. täglich verarbeiteter Rüben, um die Abwässer derart zu reinigen, dass sie ohne Bedenken den öffentlichen Wässern zugeführt werden können. Zur völligen Verwertung der darin enthaltenen Dungstoffe könnte dagegen die Fläche bedeutend vergrössert werden.

Teuchert ermittelte die Veränderungen, welche das Abwasser einer Zuckerfabrik mit einer täglichen Verarbeitung von 300 Zentner Rüben durch Berieselung auf einer 6 ha grossen Wiese erfuhr [2]). S. Tabelle p. 440.

Die meisten Fabriken lassen ihre Abwässer in sogenannten Klärbassins absetzen, worin sich die Erde von den Rübenschwemmen, Rübenschwänze, Schnitzelstücke etc. ablagern, welche meistens durch

[1]) Fischer, Das Wasser, 1891, p. 186.
[2]) D. Ind. 1882, p. 871.

Digitized by Google

	Gesamtrückstand	Glühverlust	Davon suspendiert	Organische Stoffe	Unorganische Stoffe	Gelöste Stoffe	Glühverlust	Stickstoff als Ammoniak	Proteïnstoffe	Salpetersäure
	Milligramm									
Im schmutzigen Wasser .	2633	483	1763	1251	242	870	241	14	11,6	0,02
Im gereinigten Wasser .	693	51	31	19	12	661	38	0,8	2,5	0,01
Mithin durch die Anlage verbraucht	1940	432	1732	1232	230	209	203	13,2	9,1	0,01

mephitische Ausdünstungen von Schwefelwasserstoff etc. die Umgebung belästigt. Die Gegenwart von reichlichen Mengen organischer, zuckerhaltiger Substanz sowie die stets warme Temperatur des Wassers in den Bassins fördern die Pilzbildung, wodurch wahrscheinlich die Wirkung der Rieselfelder beeinträchtigt wird. Man sollte darauf bedacht sein, die nicht gelösten organischen Stoffe möglichst rasch aus dem Wasser zu entfernen. F. Fischer schlägt vor, die Abwässer mittels Pumpen zu heben, um sie auf andere Ländereien fliessen lassen und damit ausgiebig nutzbar machen zu können; eine Berieselung damit sei insofern viel günstiger als eine solche mit städtischen Abflüssen, weil dieselbe nur während kurzer Zeit betrieben werde und noch dazu dann, wenn die Vegetation sich in der Winterruhe befände.

Ein Beispiel einer zweckmässig betriebenen Berieselung liefert neuestens die Zuckerfabrik Kopidlno[1]), welcher eine Fläche von 19 000 ha zur Verfügung steht. In einer Entfernung von 10 bis 12 m sind Saugdrains derart gelegt, dass die Felder in sieben voneinander unabhängige Systeme geteilt sind. Die Ausmündung der Drainröhren, welche 1,2 bis 1,5 m unter der Oberfläche liegen, geht in das Bett eines Mühlbaches. Saug- und Sammeldrains haben 50 bis 140 mm Durchmesser. Nahe bei der Fabrik befinden sich zwei grosse Dekantier- und sechs Klärbassins, aus denen die Abwässer durch ein Cokefilter in einem offenen Graben auf die Rieselfelder geleitet werden. Die Analyse des Wassers vor und nach der Berieselung ergab, dass Kali- und Natronsulfat, Natron- und Ammoncarbonat fast völlig, von den organischen Stoffen ca. 50% vom Boden aufgenommen wurden, wofür einige Bodenbestandteile, wie Kalk und Magnesia, nebst Kohlen- und Schwefelsäure in Lösung gingen. Das gereinigte Abwasser ist klar und geruchlos, den sanitätspolizei-

[1]) Dědek, Böhm. Zeitschr. f. Z.-Ind. 1894, p. 424.

Digitized by Google

Anforderungen völlig entsprechend. In 24 Stunden fliessen den
n 32880 hl Wasser zu und 36480 hl von ihnen ab.
Zum Schlusse lassen wir noch drei Reinigungsmethoden folgen,
e speziell für Zuckerfabriken bestimmt sind und in solchen viel-
Verwendung gefunden haben.

Bodenbenders Verfahren.

Die Abwässer werden zunächst möglichst rasch von den darin
tenen suspendierten Stoffen, als Rübenerde, Rübenblätter und
änze, durch Filtration über Roste oder vermittelst des Rothe-
nerschen Apparates getrennt. Der breiige Schlamm wird durch
lersche Pumpen oder Baggerwerke in Erdbassins behufs voll-
iger Austrocknung befördert. Das Wasser wird dann einer chemi-
Reinigung unterzogen; für diesen Zweck haben sich die Sulfate
Thonerde, Magnesia und des Eisenoxyduls sowie das saure Kalk-
hat unter Zusatz von Kalk bis zur schwach alkalischen Reaktion
öchst wirksam erwiesen. Diese chemische Reinigung, welche also
ner Fällung organischer Substanzen durch die genannten Metall-
e besteht und einen sehr wertvollen Dung liefert, erstreckt sich
lle Abwässer der Zuckerfabriken, mit Ausnahme des zur Konden-
der Dämpfe verwandten, welches nur zur Abkühlung über
erwerke zu leiten ist. Nach der Dekantation der Niederschläge
das klare Wasser über schlammigen Coke in aufsteigendem Strom
rt und alsdann einer Durchlüftung auf Gradierwerken ausgesetzt,
i es stets schwach alkalisch sein muss. Hiebei unterliegen viele
nische Stoffe, darunter auch Zucker, unter gewissen Bedingungen
me und Feuchtigkeit bei Gegenwart von viel Luft und sehr wenig
) einem Oxydationsprozess. Es ist hiebei jedenfalls vorteilhaft, wenn
rganischen Stoffe möglichst tief eingreifende Zersetzung erleiden, da
nn Verbindungen von geringerem Molekulargewicht entstehen, deren
cher Zerfall in Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc. rascher erfolgt.

Oppermanns Verfahren.

Die an organischen Stoffen reichen Schmutzwässer werden mit
nesiumcarbonat und Kalkmilch gefällt. Der Kalk setzt sich mit
rem um; das Magnesiahydrat ist nur sehr schwer löslich in Wasser,
daher grösstenteils mit in den Niederschlag über. Da Magnesia-
at nicht wie Kalkhydrat (nach den Versuchen Oppermanns)
tzend auf Eiweissstoffe wirkt, die Flüssigkeit aber infolge der Um-
ung weniger Kalk gelöst enthält, so kann dieses Fällungsmittel

Digitized by Google

stärker reinigend auf Schmutzwasser wirken als die bisher üblichen. Gleichzeitig lässt das vorhandene Magnesiahydrat weder in dem Niederschlag noch in der geklärten Flüssigkeit Spaltpilze (Cladothrix, Crenothrix, Beggiatoa etc.) aufkommen. Der mit diesen Fällungsmitteln bei Zuckerfabrikabwasser erhaltene Schlamm soll 5- bis 10 mal mehr Stickstoff enthalten als der durch Kalk allein aus den Effluvien gefällte. Der feuchte Schlamm des Schlammteiches der Zuckerfabrik Aderstedt ergab z. B. bei 57,9% Wasser 1,18% Stickstoff, der von Binndorf ca. 1% Stickstoff bei ca. 60% Wasser. Bei der Zuckerfabrik Minsleben am Harz, deren Abwasser in die Holzemme fliesst, konstatierte H. Oppermann, dass durch das nach seinem Verfahren gereinigte Abwasser nicht nur die Spaltpilze beseitigt wurden, sondern dass auch die Zunahme an anorganischen Bestandteilen in dem Wasser eine sehr geringe war.

Hulwas Verfahren.

Zu dem Verfahren gehören drei in der Kälte sich vollziehende Operationen, und zwar:

1. Eine Scheidung und Fällung des Schmutzwassers mittels eines Pulvers von neuer und eigentümlicher Zusammensetzung. (Ein Salzgemisch von Eisen-, Thonerde- und Magnesiapräparaten, dazu Kalk mit besonders präparierter Zellfaser.)

2. Eine Saturation der geklärten, stark alkalischen Flüssigkeit mittels Kohlensäure.

3. Der Zusatz von sehr geringen Mengen von schwefliger Säure zu der saturierten, schwach alkalischen bis neutralen Flüssigkeit behufs besserer Konservierung derselben.

Durch das Fällungspulver, dessen Zusammensetzung und anzuwendende Menge sich nach der Beschaffenheit der Abwässer richtet, werden zuvörderst alle suspendierten mineralischen Beimengungen einschliesslich aller mikroskopischen Organismen, Sporen, Keime u. s. w., endlich eine Reihe von Riechstoffen, vor allem Schwefelwasserstoff, aus der Flüssigkeit entfernt, und zwar in verhältnismässig kurzer Zeit, so dass schon nach wenigen Minuten eine vollständig klare Flüssigkeit sich über einem etwa nur ein Zehntel des Volumens derselben einnehmenden kompakten Niederschlage befindet.

Die von dem gefällten Schlamme entweder durch einfaches Abheben oder Ablassen oder mittels Filterpressen getrennte klare und stark alkalische Flüssigkeit wird hierauf in besonderen Gefässen in der Kälte mittels Kohlensäure bis zur verschwindenden Alkalität saturiert; hierdurch wird neben anderen Stoffen vornehmlich der in der

Digitized by Google

Flüssigkeit gelöste und eventuell überschüssig vorhandene Kalk, welcher in dem abfliessenden Wasser belästigend wirkt, ausgeschieden und ausserdem auch die Entfernung etwa noch vorhandener Riechstoffe veranlasst.

Bei besonders übelriechenden Wässern ist es vorbehalten, zum Zweck der Zerstörung gewisser Riechstoffe, deren Beseitigung in dem ursprünglichen Wasser unmöglich wäre, die Flüssigkeit vor der Saturation mit einem Oxydationsmittel in geringen Quantitäten zu behandeln.

Die ohne oder mit vorherigem Zusatze von Oxydationsmitteln saturierte Flüssigkeit gelangt hierauf mit eigenem Druck in Puvrezsche Rinnenfilter und kommt aus diesen, durch Schläuche von besonderem Gewebe filtriert, krystallklar mit fast neutraler Reaktion, ohne irgend bemerkenswerten Geruch oder Geschmack, zum Ablauf. Um dieses ablaufende Wasser noch besser zu konservieren, werden demselben in der Ablaufrinne durch ein in dieselbe hineingelegtes, mit Löchern versehenes Rohr einige Gasblasen resp. geringe Mengen von schwefliger Säure oder auch schwefligsaure Salze zugeführt.

Nach einem während zehn Tagen in Mährisch-Neustadt ausgeführten Versuche sollen in einem Gemisch von einem Teile des gereinigten Wassers mit vier Teilen Bachwasser sich diverse Fischgattungen, wie Karpfen, Hechte, Barsche, Weissfische etc., während der ganzen Dauer der Versuche wohl und munter befunden haben.

Als neu und eigentümlich bei dem Verfahren wird der Umstand bezeichnet, dass der bei der Fällung, also im ersten Stadium der Reinigung, gebildete Schlamm zur Reinigung anderer neuer Quantitäten von Abwässern benutzt werden kann, wodurch nicht nur das Verfahren ungemein an Einfachheit und Billigkeit gewinnt, sondern auch der durch Abbaggern oder mittels Filterpressen zuletzt erhaltene Schlamm konzentrierter wird und einen Dungwert erhält, welcher annähernd die Betriebskosten des Verfahrens deckt.

Von der Anwendung des Reinigungsverfahrens auf Zuckerfabrikabwässer bleiben zweckmässig ausgeschlossen die Kondensationswässer und die Osmoseabwässer.

Jedoch vermag man auch durch das vorliegende Verfahren, wie die Versuche in Mährisch-Neustadt ergeben haben, während der Campagne das Osmoseabwasser gemeinsam mit dem übrigen Abwasser erfolgreich zu reinigen.

Mit Beendigung der Campagne sind die Osmosewässer gesondert zu verarbeiten.

Digitized by Google

Ferner wird als Vorzug des Verfahrens angegeben, dass der in dem Zuckerfabrikabwasser vorhandene Zucker durch das Fällungsmittel ausgeschieden und aus dem Pressschlamm nach einem einfachen Verfahren dem Fabrikbetrieb wieder zugeführt werden kann.

Der so wiedergewonnene Zucker in Gemeinschaft mit dem Dungwert des Schlammes sollen die Kosten hinreichend decken.

Papierfabrikation.

Das Rohmaterial der Papierfabriken, Lumpen und Stoffabfälle, kann bei der ersten Wäsche ein bedenkliches Schmutzwasser liefern, da es stets seiner Herkunft gemäss äusserst unsauber ist, also auch Krankheitskeime enthalten kann. Die übrigen Materialien sind Stroh, Holz, alte Taue etc. Zu deren gründlicher Reinigung und Bleichung sind grosse Mengen Alkalicarbonate, Aetzlauge, Kalk, Chlorkalk, Bisulfit etc. erforderlich. Diese finden sich zuletzt mit organischen Stoffen beladen in den Abwässern wieder. Die Bestandteile derselben sind deshalb je nach den verarbeiteten Materialien und Chemikalien sehr verschieden [1]).

1 l enthält	Suspendierte Stoffe		Gelöste Stoffe					
	Organische	Unorganische	Im ganzen	Organische	Organischer Stickstoff	Kalk	Schwefelsäure	Chlor
	Milligramm		Milligramm					
1. Strohpapierfabrik [2])	668,0	189,5	8386,7	4671,5	89,7	—	—	—
2. Desgl.[2])	146	4,4	—	2267,2	79,3	972,8	—	—
3. Desgl.[2])	515,5	232,4	480,0	170,0	12,6	155,0	—	—
4. Holzpapierfabrik a[2])	192,4	200,8	687,9	257,5	—	160,4	169,0	15,9
5. Desgl. b	251,6	265,4	620,4	112,2	—	—	—	—
6. Espartoflüssigkeit einer Papierfabrik [3])	—	—	40380,0	Kohlenstoff 9388,4	770,4	—	—	—

Die Soda- und Kalklaugen der Strohstoffgewinnung zeigten folgende Beschaffenheit:

---

[1]) König, p. 289, 290.

[2]) Nr. 1 bis 5 von König, Nr. 2 Mittel von vier Analysen.

[3]) Nr. 6 nach Analyse der englischen Kommission.

Digitized by Google

	Organ. Stoffe g	In letzteren: Ammoniak-Stickstoff	In letzteren: Organischer Stickstoff	Mineralstoffe g	In letzteren: Aetznatron	In letzteren: Kohlensaures Natrium	In letzteren: Kieselsaures Natrium	In letzteren: Natron mit organischen Säuren	In letzteren: Chlornatrium	In letzteren: Schwefelsaures Natrium
		Gramm			Gramm					
Sodalauge (spez. Gew. 1,0060):										
84	30,813	0,0286	0,2668	13,869	0,295	1,594	0,536	4,788	1,003	1,512
Kalklauge (spez. Gew. 1,0240):										
64	40,230	0,0245	0,2208	14,434	Aetzkalk 0,981	—	Desgl. Kalk 0,316	Desgl. Kalk 8,083	0,345	0,899

[1]) 12. und 13. Bericht der Königl. sächs. chemischen Centralstelle etc. den 1884, p. 17.

Aus 1 l Sodalauge wurden durch Mineralsäuren 1,97 g stickstoffge Säure, frei von Fetten und Harzen und löslich in Alkohol und zin, ausgeschieden; auch Gallussäure und Humusverbindungen waren n.

Karmrodt [1]) analysierte die Abgänge aus der Bleicherei von erfabriken und fand in der abgenützten Bleichlauge folgenden lt pro 1 l:

	I.	II.	III.
Freie Salzsäure	57,60 g	53,75 g	50,70 g
Eisenchlorid	46,50 „	40,30 „	37,95 „
Manganchlorid	142,50 „	76,90 „	78,20 „
Chlor	21,30 „	Wenig	Wenig
Chlorcalcium	Wenig	6,65 g	7,76 g

Eine andere Flüssigkeit aus einer Papierfabrik hatte folgende mmensetzung pro 1 l:

Chlorcalcium	Chlorkalium	Chlornatrium	Schwefelsaures Kalium	Ammoniak	Thon (fein verteilt)
2,31 g	0,88 g	1,12 g	0,24 g	1,79 g	2,02 g

Für das Abflusswasser aus einer Strohpappenfabrik fand König 1 l:

[1]) Zeitschr. d. landw. Ver. von Rheinpreussen 1861, p. 387 und Hoffn, Jahresbericht f. Agrik.-Chem., 4. Jahrg., p. 177.

Digitized by Google

	a)	b)
Suspendierte Schlammstoffe, organische .	322,0 mg	307,5 mg
„ „ anorganische	781,0 „	441,0 „
Gelöste Stoffe, organische (Glühverlust) .	258,0 „	908,5 „
„ „ anorganische	463.2 „	531,0 „
Zur Oxydation der gelösten organischen Stoffe erforderlicher Sauerstoff . . .	84,0 „	296,0 „
Gesamt-N in organischer Verbindung .	35,7 „	24,4 „

Die anorganischen suspendierten Stoffe bestanden aus fein verteiltem Thone.

Die bei der Fabrikation benützte Natronlauge lässt sich verwerten, indem man sie mit Sägemehl u. dergl. eindampft und trocken destilliert; das Produkt ist ein brauchbares Leuchtgas; der Rückstand liefert Material zur Darstellung von Aetznatron. Damit wurden nicht nur Ersparnisse, sondern sogar Ueberschüsse erzielt (König, p. 296). Die beste Entfernung des Schlammes aus den Abwässern hängt von der Fabrikation ab; z. B. enthalten die Abflüsse aus Holzstofffabriken viel gröbere Flocken als die der Stroh- und Lumpenpapierdarstellung. lassen sich also leichter mittels Filtration durch Drahtgeflechte davon befreien als diese.

Holzstofffabriken sollten für je 500 hk trockenen Rohstoffes jährlicher Produktion mindestens 30 cbm Absatzbassins haben. Die Siebe der Stofffänger sollten mindestens 300 Oeffnungen auf 1 qcm haben. wobei aber noch viel feiner Holzstoff durchgeht, der dann noch in den Klärbehältern gesammelt werden muss. Die Schurichtschen Filter[1]) sind zweckmässig, wenn auch nicht völlig genügend. Der gewonnene Stoff deckt die Kosten dieser Reinigung[2]).

Zur Düngung sind die Holzstoffabwässer nicht geeignet, da sie nicht düngend wirken und sogar eine für die Vegetation hinderliche Filzdecke bilden. Die Strohpapierabwässer sollen im Gegensatz hiezu sehr geeignet zur Düngung sein.

Die anfangs erwähnten, von der Lumpenwäsche herrührenden Schmutzwässer enthalten keine verwertbaren Bestandteile, die etwa durch Verdampfen gewonnen werden könnten. Sie lassen sich durch Aetzkalk und Magnesiumchlorid oder die bei der Chlorentwickelung übrigbleibende Manganchlorürlösung ziemlich rasch klären und mehr oder weniger entfärben. Die angewendeten Mengen der Klärmittel müssen wegen der Verschiedenheit dieser Schmutzwässer für jeden

---

[1]) W. J. 1883, p. 1187.

[2]) Frief, Jahresb. d. preuss. Gew.-R. 1888.

Digitized by Google

Fall ermittelt werden. Im allgemeinen wurden mit dem Nahnsen-Müllerschen Fällungsmittel (p. 336) gute Resultate bei den Abwässern der Papier- etc. Fabriken erzielt; dieselben, vorher stark schlammig und von bläulicher Farbe, lieferten nach der Behandlung mit diesem Präparate ein klares, geruchloses, alkalisch reagierendes Produkt.

Die Abwasser der Sulfitcellulosefabrikation enthalten unter anderem viel schweflige Säure. Diese wird von K. B. Lehmann[1]) als unschädlich bezeichnet und ebenso den Abwässern jeder Nachteil abgesprochen; doch dürfte Lehmann mit dieser Ansicht gänzlich allein stehen. Eine Reinigung derselben mit Aetzkalk liefert kein genügendes Resultat, da Calciumsulfit etwas löslich ist, auch ein Ueberschuss des Kalkes, wegen des Zuckergehaltes derselben, in Lösung bleiben würde. H. Frank[2]) analysierte diese Abwässer und versuchte auf Grund der Resultate:

	In 1 l
Gesamttrockenrückstand	80,0 bis 84,00 g
Davon Calciumoxyd	7,40 g
Schwefelsäure	1,20 „
Schweflige Säure	14,74 „
Chlor	0,07 „
Phosphorsäure	0,05 „
Kieselsäure	0,15 „
Magnesia und Alkalien	0,40 „
Organische Stoffe etc.	53,0 bis 60,00 g

folgende Reinigung:

Zunächst fällte er mittels Kalk, führte dann Schornsteingase durch die abgeklärte Flüssigkeit, deren Kohlensäure- und Luftgehalt dazu dient, allen Kalk auszufällen und Calciumsulfit zu oxydieren. Das Wasser wird danach so rein und klar, dass es unbedenklich in fliessende Wässer abgelassen werden kann. Der durch die erste Kalkfällung erhaltene Niederschlag (schwefligsaurer Kalk) wird gereinigt und wieder verarbeitet. Frank gibt an, dass es besser wäre, das gereinigte Wasser zur Berieselung zu verwenden, da jedes Kubikmeter die Aschenbestandteile eines Kubikmeter Holz und noch einen Teil des Stickstoffes desselben enthielte. Der Verdampfungsrückstand des gereinigten Wassers soll 15 bis 18% Traubenzucker enthalten.

Da die Sulfitcellulosefabriken in steter Vermehrung begriffen sind und schon solche bestehen, die täglich 500 cbm Holz verarbeiten, so

[1]) Papierzeit. 1893, p. 1924.
[2]) W. Jahresb. 1887, p. 1177.

Digitized by Google

würden die Frankschen Vorschläge, auch in pekuniärer Hinsicht, von grosser Bedeutung sein.

Eine eigenartige Beobachtung, die vielleicht für die Reinigung dieser Abwässer von Bedeutung ist, machte E. Bruck[1]). Werden nämlich Laugen oder Abwässer der Sulfitcellulosefabrikation in saurer oder neutraler Beschaffenheit mit Lederleim behandelt, so entsteht eine intensive milchige Abscheidung der Gerbsäureleimverbindung, welche sich beim Umrühren zusammenballt und stark klebt; Knochenleim bester Qualität liefert einen viel weniger unlöslichen und klebenden Niederschlag. Versetzt man die nun farblose und geklärte, gerbstofffreie Flüssigkeit mit Alaun oder Thonerdesulfat, so entsteht nochmals eine Fällung. Dieser Niederschlag klebt gleichfalls, ist aber mehr gummiartig. Beide Ausscheidungen lösen sich nur in alkalischem oder ammoniakalischem Wasser, lassen sich trocknen und pulverisieren. Aus ihrer Beschaffenheit und der Art ihrer Entstehung geht hervor, dass sie in hohem Masse geeignet sind, mechanische Verunreinigungen aus den Abwässern zu entfernen. In der nach beiden Fällungen übrigbleibenden farblosen Flüssigkeit ist nur noch schweflige Säure zu riechen. Neutralisiert man diese mit Kreide-, Barium- oder Magnesiumcarbonat, so ist das Wasser schwach gefärbt und hat jeden Geruch verloren. Die Untersuchung ergab, dass ungefähr der vierte Teil der gesamten organischen Substanz entfernt worden war, was für eine mittlere Fabrik einen Zuwachs von ca. 1800,0 kg in 24 Stunden bedeuten würde. Die gereinigte Flüssigkeit zeigte bei monatelangem Stehen an der Luft keine Schimmelbildung, woraus hervorgeht, dass gerade die schädlichsten, die Gärung am meisten begünstigenden Stoffe durch diese Behandlung beseitigt wurden. Praktische Erfolge scheint diese Beobachtung noch nicht gehabt zu haben.

In dankenswerter Weise hat sich neuerdings F. B. Ahrens unter Mithilfe von E. Klingenstein und P. Schubert der Mühe unterzogen, in der Sache der Reinigung dieser Abwässer eine Reihe eingehender Versuche auzustellen, die allerdings leider nur neue Beweise für die bedeutende Schwierigkeit dieser Aufgabe geliefert haben. Derselbe schreibt[2]): Nur wenigen Betrieben sind ihre Abwässer eine Quelle so grosser und berechtigter Sorgen wie den Cellulosefabriken, die, wenn sie nicht besonders günstig gelegen sind, jeden Augenblick gewärtig sein können, mit den Behörden in Konflikt zu geraten: so manche Fabrik ist

[1]) Chem. Zeit. 1892, p. 1782.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 41.

Digitized by Google

ja schon genötigt worden, ihre Thätigkeit einzustellen, weil sie den an die in die Flüsse laufenden Abwässer gestellten Forderungen nicht hat genügen können. Grund genug für die Cellulosefabriken, ihren Ablaugen die volle Aufmerksamkeit zuzuwenden. Dazu kommt noch der hohe Gehalt der Sulfitlaugen an organischen Substanzen, der zur Nutzbarmachung derselben geradezu auffordert. Es weisen denn auch die Fachzeitschriften und Patentlisten die verschiedensten Vorschläge zur Beseitigung und Verwertung der Sulfitlaugen auf; der Lösung harrt die Frage indessen noch heute.

Die Sulfitlauge stellte sich uns als rotbraune, trübe Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, eigentümlichem Geruch und dem spez. Gew. 1,0465 = 6,5° Bé. bei 15,8° vor; sie war optisch inaktiv. Bei möglichst weit fortgesetztem Eindampfen lässt sie ein zähes, klebriges Gummi zurück. Den Trockengehalt fanden wir zu 9,4%, wovon 1,11% sich als Asche und 8,29% als organische Substanz erwiesen. Diese letztere Bestimmung schliesst allerdings einen Fehler ein, den wir sowohl hier wie bei allen folgenden Bestimmungen vernachlässigt haben; die Asche besteht nämlich im wesentlichen aus schwefelsaurem und schwefligsaurem Kalk, die bei der Veraschung teilweise zu Schwefelcalcium reduziert werden; letzteres wird gleichzeitig zerlegt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (s. unten), und dieser verbrennt zu Schwefeldioxyd und Wasser. Dieses Schwefeldioxyd, welches sich durch Geruch und Reaktion deutlich verrät, geht für die Asche verloren und wird als organische Substanz in Rechnung gebracht.

Reinigung der Laugen durch Kalk. Die aus den Kochern kommenden Laugen zeigen stark saure Reaktion und enthalten noch bemerkenswerte Mengen von verwertbarer schwefliger Säure; dieselbe wird — zum Teil wenigstens — durch Zusatz einer zum Neutralisieren nicht völlig ausreichenden Menge Kalk als schwefligsaurer Kalk gefällt und kehrt in den Betrieb zurück; durch Rieseln über Kalkstein werden die Laugen dann völlig neutralisiert.

Der auf Kalkzusatz in den Laugen entstehende Niederschlag enthält nun nicht nur anorganische, sondern auch organische Substanz; der Gehalt desselben an letzterer ist abhängig von der Kalkmenge und der Temperatur.

I. Versuchsreihe. Heisse Lauge wurde mit einem durch ein gemessenes Volum Wasser frisch gelöschtem Kalkbrei versetzt, einmal aufgekocht, filtriert und das Filtrat in der Hitze mit Kohlendioxyd neutralisiert. Es ergab:

Digitized by Google

Laufende Nummer	CaO %	Trocken-gehalt %	Asche %	Organische Substanz %
1	2	8,75	1,80	6,95
2	3	7,48	1,59	5,89
3	4	7,36	1,71	5,65
4	5	7,13	1,56	5,57
5	6	6,86	1,52	5,34
6	7	6,74	1,58	5,16
7	8	6,65	1,54	5,11
8	9	6,61	1,57	5,04
9	10	6,79	1,51	5,28*
10	11	6,54	1,55	4,99
11	12	6,52	1,49	5,03*
12	15	6,31	1,49	4,82
13	20	7,00	1,60	5,40*
14	30	4,99	1,01	3,98

Bei weiterem Zusatze von Kalk nahm die organische Subs wieder zu. Ebenso ergab sich, dass längeres Kochen mit Kalk e Teil der niedergerissenen organischen Verbindungen wieder in Lö bringt, wodurch die mit einem * bezeichneten Resultate ihre Er rung finden. (Vergl. p. 362.)

II. Versuchsreihe. Mit bestimmtem Volumen Wasser frisch löschter Kalk wird zur kalten Lauge gebracht, der Niedersc abfiltriert und das Filtrat mit Kohlendioxyd neutralisiert:

Laufende Nummer	CaO %	Trocken-gehalt %	Asche %	Organische Substanz %
1	2	6,21	1,11	5,10
2	3	6,19	1,33	4,96
3	4	5,26	1,00	4,26
4	6	5,08	1,04	4,04
5	8	4,96	1,10	3,86
6	10	5,67	1,22	4,45
7	12	5,76	1,23	4,53
8	14	6,26	1,29	4,97

Bei dieser Versuchsanordnung wird das Minimum an organis Substanz von 3,86% bereits bei einem Zusatze von 8% Kalk erre um dann wieder regelmässig zu steigen.

Durch die Behandlung der Lauge mit Kalk geht ihre hellbr Farbe in Dunkelrotbraun über; unmittelbar nach der Fällung d

Digitized by Google

Kalk hellgelbe Laugen werden an der Luft schnell rot bis braun. Färbung schlägt beim Ansäuern in Gelb um.

Behandlung der Laugen mit Thonerde. Die vorstehend riebenen Versuche hatten ergeben, dass der grösste Teil der in Sulfitlaugen enthaltenen organischen Substanz durch Kalk gefällt en kann; man durfte ohne weiteres annehmen, dass eine beträchtMenge derselben rein mechanisch niedergerissen wurde, und so chten wir, ob diese Menge nicht noch vergrössert werden würde Anwendung eines voluminösen Fällungsmittels. Wir verwandten gelatinöse Thonerde, welche wir aus technischem Thonerdenatron Kohlendioxyd abschieden. Die kalten Laugen wurden mit itäten Thonerdenatron versetzt, welche 1, 2, 4 etc. Prozent Al_2O_3 rachen, und bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlendioxyd sat. So wurde gefunden bei

Laufende Nummer	Al_2O_3 %	Trockensubstanz %	Asche %	Organisches %
1	1	9,58	2,06	7,53
2	2	9,22	2,18	7,04
		9,38	2,11	7,27
3	4	8,53	2,13	6,40
4	5	8,2	3,10	5,10
		8,02	3,15	4,87
5	6	10,84	3,96	6,88
		10,89	3,87	7,02

Diese unbefriedigenden Resultate luden nicht zur Fortsetzung Versuche ein.

Trockene Destillation des Abdampfrückstandes. Es e bereits erwähnt, dass die Laugen beim Eindampfen einen halbn, zähen, gummösen Rückstand hinterlassen; im Gegensatze dazu n sie sich nach der Behandlung mit Kalk zu einer festen, spröden, iblichen Masse eintrocknen. Von derselben wurde der Gehalt an e und an Gesamtschwefel bestimmt. Da der letztere teilweise in ischer Verbindung sein konnte, so wurde zu seiner Bestimmung ubstanz mit rauchender Salpetersäure längere Zeit im Einschmelzauf 200° erhitzt. Dabei wurde stets die Bildung sehr erheblicher gen von flüssigem Stickstofftrioxyd beobachtet, welches in tiefen Tropfen in dem Reaktionsprodukte schwamm. Der schon da- angezeigte hohe Druck im Innern der Röhre machte eine beere Vorsicht beim Oeffnen erforderlich. Eine in die Augen

Digitized by Google

springende Mahnung zur Vorsicht erhielten wir durch einen Versuch, bei welchem das Rohr im Schiessofen explodierte; dabei wurde das schwere eiserne Umhüllungsrohr aus dem Ofen geschleudert, durchschlug eine dicke Schutzscheibe, flog noch etwa 2 m und schlug mit solcher Gewalt in den Boden, dass derselbe die augenfälligsten Spuren davon zeigte.

10 l Lauge wurden mit 138 g CaO gekocht und filtriert; an trockenem Eindampfrückstand wurden 835 g erhalten. Die Analyse desselben ergab:

$$\frac{\text{22,37 \% Asche; 6,45 \% Gesamtschwefel}}{\text{14,4 \% Schwefel, davon 13,4 \% als } SO_3\text{, und 58,5 \% CaO.}}$$

Dieser eingetrocknete Rückstand wurde der trockenen Destillation unterworfen; dabei entwichen grosse Mengen Gas, welches zum sehr beträchtlichen Teile aus Schwefelwasserstoff bestand, dessen Bildung durch Reduktion der schweflig- und schwefelsauren Salze durch die sich zersetzende organische Substanz leicht erklärlich ist. Es destillierte eine wässerige, penetrant riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen Schwefel ausschied, und es hinterblieb in der Retorte eine schwarze Kohle. Das Destillat war sauer; es wurden in demselben aufgefunden: Essigsäure, Aceton, Merkaptan und ein widerlich riechendes schwefelhaltiges Oel — die beiden letzteren wohl als Produkt sekundärer Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff u. s. w. und Methylalkohol — und geringe Mengen stickstoffhaltiger Basen.

Die rückständige Kohle enthielt 33,6 % Asche und 4,37 % Gesamtschwefel; die Asche enthielt 71,6 % CaO und 13,7 % Schwefel, wovon 12,5 % als SO_3. Ganz ähnliche Resultate ergab die trockene Destillation des Kalkniederschlages.

Osmotische Versuche. Die folgenden Diffusionsversuche wurden in gewöhnlicher Weise ausgeführt. In der Zelle befanden sich 10 l Lauge, ausserhalb derselben 10 l Wasser; anfänglich wurde nach jeder Stunde Probe genommen, doch erwies sich das schnell als überflüssig. Das umgebende Wasser nahm eine immer tiefer werdende gelbe Farbe und einen sauren und bitteren Geschmack an; es war ohne Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl. Wir fanden:

Digitized by Google

Nach Tagen	Trockengehalt %	Asche %	Organisches %
1	1,95	0,33	1,62
2	2,46	0,49	1,97
3	2,98	0,52	2,46
5	3,95	0,63	3,32
7	4,10	0,67	3,43
8	4,38	0,70	3,68
10	4,44	0,71	3,71

Die diffundierte Lauge hatte nach 10 Tagen das spez. Gew. 1,020.

Versuche, welche mit den Laugen im Osmosewendeapparate gemacht wurden, blieben trotz der verschiedensten Variationen der Arbeitsbedingungen ohne jeden nennenswerten Erfolg.

Elektrolytische Versuche. In einem Vorversuche wurde eine mit Kalk gefällte und mit Kohlendioxyd neutralisierte Lauge der Elektrolyse unterworfen; als Elektroden dienten Bleiplatten. Nach etwa zweistündiger Einwirkung des Stromes dreier grosser Bunsenelemente auf die auf 80° gehaltene Lauge hatte sich ein bedeutender schlammiger Niederschlag abgeschieden; Hand in Hand damit hatte sich eine Aufhellung der Lauge in Hellgelb vollzogen; in der Lösung befand sich Blei in erheblicher Menge.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab folgendes Resultat: Zur Elektrolyse gelangte eine Lauge, welche mit 3 % Kalk in der Kälte gefällt und heiss mit Kohlendioxyd neutralisiert war; sie war dunkelrotbraun gefärbt und enthielt 6,19 % Trockensubstanz, 1,33 % Asche und 4,86 % Organisches. Die Bleiplatten hatten 15 qcm wirksame Oberfläche und waren voneinander 3 cm entfernt. Als Stromquelle dienten zwei auf Spannung geschaltete Accumulatoren von 5 Ampère Entladungsstärke. Die Einwirkung des Stromes währte 110 Minuten. Nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zeigte die Flüssigkeit, die selbstverständlich auf das ursprüngliche Volum gebracht war, 4,42 % Trockensubstanz, 1,07 % Asche und 3,35 % Organisches. Der Versuch ergab zweifellos eine starke Abnahme der organischen Substanz. Er liess aber unentschieden, welcher Anteil dem elektrischen Strom als solchem und welcher dem durch denselben aufgelösten Blei zukam. Es wurde daher ein neuer Versuch mit Platinelektroden ausgeführt. Die Bedingungen (Plattengrösse, Stromstärke, Spannung u. dergl.) waren dieselben wie vorher. Zur Elektrolyse gelangte eine mit 5 % Kalk heiss gefällte und mit Kohlen-

Digitized by Google

dioxyd neutralisierte Lauge, welche 7,13 % Trockensubstanz und da
1,56 % Asche und 5,57 % Organisches enthielt. Die Versuchsda
betrug 120 Minuten. Es hatte sich nur ein geringer Niedersch
abgeschieden, während die Flüssigkeit fast schwarz geworden w
Dieselbe ergab bei der Analyse 6,35 % Trockensubstanz, wovon 1,5
Asche und 4,85 % Organisches war.

Dadurch war festgestellt, dass bei Anwendung von Bleielektro
der reinigende Effekt zum Teil dem Blei zuzuschreiben ist, dass a
auch der elektrische Strom als solcher unter den beschriebenen V
suchsbedingungen eine Herabsetzung der organischen Substanz bewi

Noch wünschten wir zu erfahren, ob stärkere und hochgespan
Ströme in dieser Beziehung wirksamer sein würden. Es kamen
Verwendung der Strom einer Dynamomaschine von 70 Volts
10 Ampère und von 106 Volts und 19 Ampère. Als Elektro
dienten Blei bezw. Zinkplatten. Zur Elektrolyse gelangten Laug
welche in der Kälte mit 3 % Kalk versetzt, filtriert und mit Kohl
dioxyd neutralisiert waren, welche daher nach früheren Versuc
(s. oben) 4,96 % Organisches enthielten.

Es schied sich während des Versuches kein nennenswe
Niederschlag aus; die Flüssigkeit erwärmte sich sehr stark.

Die Analyse ergab Prozente:

Trockensubstanz	Blei	Asche	Organisches
6,50	0,23	1,27	5,00
Trockensubstanz	**Zink**	**Asche**	**Organisches**
6,51	0,15	1,48	4,98

Ströme von hoher Spannung erwiesen sich demnach als gänz
effektlos.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Gewinnung
Cellulose aus Holz sich der Prozess mitunter anormal in die Lä
zieht; der Grund dafür ist nicht bekannt. Wir waren der Ansi
dass vielleicht der aus den Laugen durch Kalkfällung gewonnene,
den Betrieb zurückkehrende schwefligsaure Kalk den Kochprozess
günstig beeinflussen könnte, und suchten eine experimentelle Bestätig
dafür zu erlangen.

Der Prozess der Einwirkung des Calciumbisulfits auf das H
ist, mindestens zum Teil, ein Reduktionsprozess, wie die Bildung
Schwefelsäure in den Kochern beweist; es fragt sich nun, ob die
duktion bis zu Endprodukten geführt wird, auf welche schwef
Säure keinen Einfluss mehr übt. Ist das der Fall, so würde die

Digitized by Google

Kalkfällung mit niedergerissene organische Substanz, die also auch er mit der regenerierten Bisulfitlauge in die Kocher gelangt, nur indifferenten Ballast darstellen. Im entgegengesetzten Falle aber e dieselbe sich von neuem an der Reaktion beteiligen, und zwar t, da sie sich bereits in Lösung, also, den Holzbestandteilen gegen- in sehr vorteilhaftem Zustande befindet, so dass die Bisulfitlauge ts verdünnt wäre, bevor sie recht auf das Holz einwirkte. Darin te man dann wohl eine Erklärung für eine übermässig lange dauer finden.

Wir führten den Versuch so aus, dass wir den durch Fällung Laugen mit 3% Kalk gewonnenen und abgepressten Niederschlag Wasser anrührten und so lange Schwefeldioxyd einleiteten, bis Lösung stark danach roch.

In Einschmelzröhren wurde dann einige Stunden auf 125° bis erhitzt. In allen Fällen konnten wir eine beträchtliche Neu- ng von Schwefelsäure konstatieren, deren Menge je nach der gung mit SO_2 und der Dauer des Erhitzens erheblich variierte. Minimum fanden wir auf 100 g trockenen Niederschlag eine Zu- e an H_2SO_4 von 2,6 g, als Maximum eine solche von 5,9 g.

Die hieraus sich von selbst aufdrängenden Schlüsse bedürfen r Erörterung.

Stärkefabriken.

Die Abwässer der Stärkefabriken enthalten alle diejenigen Stoffe stärkehaltigen Rohstoffe (Kartoffeln, Weizen, Reis), welche in er löslich sind und bei der Absonderung der Stärkekörner an lbe abgegeben werden; dazu gehören lösliche Stickstoffverbin- en (Eiweiss), Gummi, Zucker; von Mineralstoffen vorwiegend Kali Phosphorsäure, unter Umständen die zum Einweichen benützte oder Sodalauge. Bezüglich der Verunreinigung der Flüsse und lichen Wirkungen dieser Abwässer gilt dasselbe wie von städti- und anderen fauligen und fäulnisfähigen Abgängen: die Be- ungen sind zuweilen so gross gewesen, dass die betreffenden ken geschlossen werden mussten. Die zweckmässigste Reinigung Abwässer ist unzweifelhaft die Berieselung [1]).

Ein sehr instruktives Beispiel lieferte die Reisstärkefabrik Salz- eine der grössten in Deutschland. Im 5. Band, Heft 2 und 3 rbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte befindet sich ein Gut- n von Regierungsrat Renk über die Verunreinigung der Werre

[1]) J. König, p. 238.

Digitized by Google

Bezeichnung der Probe	Zeit der Entnahme 1887	Untersucht von	In einem Liter								
			Suspendierte Stoffe	Rückstand	Glühverlust	Chamäleonverbrauch	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Ammon	Kalk
			Milligramm								
1. Abwasser d. Stärkefabr.	15. März	K.	225	1 065	176	409	284	279	—	--	112
2. „ „ „	15. April	„	127	2 775	1 242	3 200	383	219	—	—	109
3. „ „ „	28. Juni	G. A.	70	2 175	375	109	604	200	—	0,7	115
4. Abwasser d. Pappefabr.	15. März	P.	357	1 128	330	445	75	301	—	—	264
5. „ „ „	15. April	„	—	2 375	538	532	731	216	—	—	241
6. „ „ „	15. März	K.	593	984	302	589	71	239	—	—	253
7. „ „ „	15. April	„	362	1 964	416	800	596	233	—	--	289
8. „ „ „	13. Juli	G. A.	500	952	360	202	80	134	—	—	200
9. Abwasser d. Sodafabrik	15. März	K.	—	109 550	—	—	63 900	700	—	—	25 520
10. „ „ „	15. April	„	—	118 690	—	—	70 290	570	—	—	22 860
11. Abfluss der Klärbecken	15. März	P.	0	4 429	660	456	1 549	248	Spur	--	871
12. „ „ „	„	K.	0	4 556	614	846	1 783	242	14	—	959
13. „ „ „	15. Februar	G. A.	337	4 092	577	168	1 810	229	0	vorh.	564
14. „ „ „	11. Juni	„	13	4 315	783	580	1 570	247	0	1,3	612
15. „ „ „	28. Juni	„	0	4 517	665	150	1 720	277	0	3,3	710
16. Desgl. vor dem Sieben	13. Juli	„	0	4 145	840	471	1 354	280	0	2,5	480
17. Desgl. nach dem Sieben	13. Juli	„	0	4 105	1 150	440	1 380	231	0	1,5	480

Digitized by Google

Ort der Entnahme	Zeit der Entnahme 1887	Unter-sucht von	Rück-stand bei 110°	Glühverlust	Chamäleon verbraucht zur Oxydation	Chlor	Schwefelsäure	Salpetersäure	Ammoniak	Kalk	Zahl der entwickelungsfähigen Keime in 1 ccm Wasser
			Milligramm								
Salze oberhalb der Fabrik . .	April	G. A.	1 052	—	7,3	340	—	0	Spur	—	—
„ „ „ „ . .	Juni	„	1 135	172	3,4	402	80	Spur	„	139	8 540 bis 10 080
„ „ „ „ . .	März	P.	869	106	3,5	252	105	0	0	126	—
„ „ „ „ . .	April	„	995	182	5,0	319	111	—	0	131	—
„ „ „ „ . .	März	K.	—	—	12,0	252	68	13,5	—	141	1 100
„ „ „ „ . .	April	„	1 009	74	13,6	312	114	20,9	—	141	90 000
Salze unterhalb der Fabrik . .	Juni	G. A.	1 002	187	3,1	340	89	0	Spur	139	13 250 bis 14 400
„ „ „ „ . .	Juli	„	1 140	142	4,4	394	114	Spur	„	144	—
Alte Bega	Juni	„	497	130	4,4	88	74	Spur	0	115	7 040 bis 9 400
Bega oberhalb der Fabrik . .	13. Juli	„	457	145	5,7	58	75	0	0	104	12 000 bis 15 000
„ „ „ „ . .	21. Juli	„	438	131	10,1	60	—	0	2,2	108	—
„ „ „ „ . .	15. März	P.	403	87	7,6	41	72	0	Spur	90	—
„ „ „ „ . .	15. April	„	376	93	8,3	39	66	0	„	97	—
„ „ „ „ . .	15. März	K.	414	66	13,6	49	102	11,6	—	111	2 800
„ „ „ „ . .	15. April	„	331	47	12,8	39	65	18,3	—	104	3 400
Bega unterhalb der Fabrik . .	13. Juli	G. A.	519	137	6,7	82	79	0	0	112	13 500 bis 15 800
Werre oberh. d. Begamündung		„	435	122	4,7	50	68	0	0	136	2 700 bis 3 500
„ unterh. „ „		„	597	125	5,2	130	73	0	Spur	140	—
„ „ „ „	28. Juni	„	567	142	4,1	106	72	0	„	123	27 200 bis 29 750
„ vor Herford	27. Juni	„	722	165	5,4	178	84	0	1,7	155	—
„ in „	„	„	567	242	3,9	116	75	0	Spur	130	150 000 bis 176 000
„ vor „	2. Juli	„	562	137	4,4	114	66	0	„	131	—
„ in „	„	„	552	137	4,1	114	68	0	„	123	—
„ oberhalb Salzuflen . . .	15. März	P.	423	97	5,8	44	74	0	„	129	—
„ vor Herford	„	„	598	117	5,8	126	79	0	„	127	—
„ oberhalb Salzuflen . . .	„	K.	428	54	15,6	46	70	11,6	„	137	12 500 bis 13 860
„ vor Herford	„	„	598	63	15,2	135	77	16,2	—	136	9 000 bis 9 800

Digitized by Google

bei Herford durch die Abwässer dieser Fabrik, worin die wichtigsten Ergebnisse des an den Staatssekretär des Innern erstatteten Berichtes zusammengestellt sind. Die Fabrik liegt in einem von zwei Flüsschen gebildeten Winkel, zwischen der Salze und Bega, in welche die Abwässer abgelassen wurden. In kurzer Entfernung von der Fabrik mündet dann die Bega in die Werre, welche etwa 9 km unterhalb Salzuflen die Stadt Herford durchfliesst. Letztere beschwerte sich darüber, dass das Wasser der Werre weder zum Baden, noch zum Bleichen oder Viehtränken verwendbar sei, und die Schlammablagerungen einen unerträglichen Gestank verbreiteten. Die Salze führt bei mittlerem Wasserstande in der Sekunde 0,58 cbm, die Bega etwa 1,5 cbm, die Werre oberhalb der Begamündung 3,5 cbm Wasser. Die vom Gesundheitsamt, von Chemiker Poppe in Bielefeld und von Professor König ausgeführten Analysen ergaben: (s. Tabelle p. 356.)

Die sogenannte alte Bega (Nr. 11), welche bei der Fabrik in die Salze fliesst, führt dieser das Kondensationswasser der Dampfmaschine zu.

Die in dieser Tabelle enthaltenen Versuchsergebnisse können nicht als durchweg gleichwertig angesehen werden. Die Zahlen, welche Prof. Dr. König für einzelne Stoffe, z. B. Glühverlust, Chamäleonverbrauch, Salpetersäure, fand, weichen von den Zahlen des Chemikers Poppe, obwohl beide Sachverständige ihre Proben am gleichen Tage entnommen hatten, soweit ab, dass wenigstens bezüglich dieser Stoffe ein Vergleich der beiderseitigen Resultate kaum möglich ist.

Für die weitere Beurteilung wurden daher nur die Analysen 1 und 8, 2 und 9 bezw. 11 verwertet. Die Untersuchung des Wassers der Bega oberhalb und unterhalb der Fabrik (12 bis 20), der Werre oberhalb und unterhalb der Begamündung (21 bis 27) bis Herford (28 bis 30, 33 und 35) gab die in Tabelle p. 357 zusammengestellten Ergebnisse (im Auszuge; Milligramm im Liter).

Nach den Analysen 12 bis 20 gelangt der Bericht zu dem Resultat:

„Dass die Fabrikwässer unbestreitbar einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Wassers sowie auch des Bettes der Bega ausüben. Derselbe kommt hauptsächlich in der Erhöhung der Menge der gelösten Stoffe, speziell der organischen Substanzen und des Chlors, sowie bezüglich des Flussbettes in der Ablagerung von Schlamm und der Entwickelung von niederen Organismen (Beggiatoa) zum Ausdrucke."

Und bezüglich der Werre:

„Hält man übrigens das Ergebnis der äusseren Besichtigung des Werreflusses und die Resultate der Untersuchungen über den Einfluss

Digitized by Google

der Fabrikabwässer auf die Salze und Bega mit dem Resultate der chemischen Untersuchung des Werrewassers zusammen, so kann man nicht im Zweifel bleiben, dass ausser dem hohen Salzgehalte der Salze auch die Fabrikabwässer einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Werreflusses ausüben. Da sich nach Einmündung der Bega wesentlich nur eine Erhöhung des Rückstandes und des Chlorgehaltes im Wasser der Werre, wie solche durch das Hinzukommen des Salzewassers allein erklärt werden kann, und keine solche für die organischen Substanzen ergeben hat, ist man sogar zu der Annahme gezwungen, dass durch die Vereinigung von Werre und Bega, wenn letztere nicht durch Fabrikabwässer verunreinigt wäre, das Wasser der Werre infolge der Verdünnung mit reinerem Wasser selbst reiner geworden sein müsste, dass also z. B. der Glühverlust und Chamäleonverbrauch eine entschiedene Abnahme hätten erfahren müssen. Das Ausschlaggebende bleibt daher immer der makroskopische Befund. Salze und Bega führten oberhalb der Fabrik reines Wasser; wenigstens war in beiden sandiger Grund zu sehen. Von der Einmündung der Fabrikabwässer veränderte sich die Beschaffenheit des Grundes und die Klarheit des Wassers, und das Gleiche wurde in der ebenfalls vorher viel reiner aussehenden Werre unterhalb der Einmündung der Bega beobachtet.

Es kann daher der Anschauung des früheren Referenten nur beigepflichtet werden, wenn er es ablehnte, nur an der Hand chemischer Analysen ein endgültiges Urteil in der bestehenden Streitfrage abzugeben."

Bei Besprechung der durch die Verunreinigung des Werrewassers begründeten sanitären Missstände und Gefahren wird hervorgehoben, dass nach Zeugenaussagen die Fabrik zeitweilig grössere Mengen ungereinigtes Wasser abfliessen lasse. Besonders beachtenswert sind dann folgende Schlüsse:

„Dauert die Verunreinigung des Flusses mit Schmutzwässern längere Zeit an, so werden die Anwohner im Gebrauche des Wassers für häusliche Zwecke behindert, das Baden wird unmöglich gemacht, gewisse Gewerbe, welche ihren Wasserbedarf aus dem Flusse befriedigen, z. B. die Bleichereien, Färbereien u. dergl., werden geschädigt. Endlich entstehen Ablagerungen schmutzig aussehender Massen im Flussbette und an den Ufern, besonders an Stellen mit verlangsamter Strömung. Werden diese Stellen zeitweise freigelegt, so zersetzen sich die abgelagerten Schlammmassen an der Luft und verderben diese durch Entwickelung übler Gerüche; dies kann unter Umständen soweit gehen, wie es in Herford im Jahre 1885 der Fall war, dass die

Digitized by Google

Anwohner verhindert werden, ihre Fenster zu öffnen. Dadurch wird besonders im Sommer die Ventilation der Wohnräume sehr vermindert. Es musste damals sogar wegen des üblen Geruches der Werre eine Schule geschlossen werden.

Als ein sanitärer Nachteil ist es ferner anzusehen, wenn Oertlichkeiten, welche zum Aufenthalt in freier Luft dienen sollen, wie Gärten, öffentliche Plätze, durch die üblen Gerüche so verpestet werden, dass der Aufenthalt daselbst unmöglich wird.

Ganz besonders muss sich die Entwickelung stinkender Gase, wie dies auch thatsächlich der Fall war, in den Räumen von Mühlen bemerklich machen, wenn solche an einem hochgradig verunreinigten Wasserlaufe liegen und dessen Kraft als Motor benützen. Der vom Wasser mitgebrachte Schlamm bleibt zum Teil an den Mühlrädern hängen, verspritzt wohl auch in deren Umgebung und verpestet alsdann die Luft. Dies kann so arg werden, dass der Aufenthalt in solchen Räumen fast zur Unmöglichkeit wird und Personen, welche gezwungen sind, dort zeitweise sich aufzuhalten, erkranken. Es kann sich hiebei jedoch nur um leichte Formen von Unwohlsein, bedingt durch die Einatmung von Schwefelwasserstoff, handeln, die durch die Rückkehr an die frische Luft bald behoben werden. Eine spezifische Erkrankung, z. B. an typhösem Fieber oder Wechselfieber, auf die Einwirkung der übelriechenden Gase zurückzuführen, muss bei dem heutigen Stande der Krankheitsätiologie zum mindesten als sehr gewagt bezeichnet werden; dass aus den schmutzigen Abwässern von Fabriken die spezifischen pathogenen Pilze von Wechelfieber und Typhus entstehen sollten, kann nicht angenommen werden."

Das Abwasser der Stärkefabrik und der dazu gehörenden Pappefabrik und Ammoniaksodafabrik, dessen Zusammensetzung folgende Analysen (p. 364) zeigen, wurden gemeinschaftlich mit dem Abwasser der Arbeiterwohnungen durch Zusatz von Kieserit und Kalkmilch gereinigt; nach dem Absetzen floss das Wasser noch über Reisigbündel und Metallgitter, um ozonisiert zu werden. Wie die Analysen (11 bis 17) des so gereinigten Wassers ergeben, wurden die schwebenden Teile — welche als besonders bedenklich bezeichnet werden — in der Regel völlig entfernt. Die Analysen 16 und 17 zeigen, dass das Lüften des Abwassers durch Ueberrieseln über die Metallsiebe wirkungslos ist.

Zum Schluss werden folgende Forderungen gestellt:

1. Die Abwässer der Fabrik dürfen nie ungereinigt in die Flussläufe abgelassen werden; eine Ausnahme kann nur bezüglich des in

Digitized by Google

die Salze durch Vermittelung der alten Bega eingeleiteten Kondenswassers und bezüglich des bei grossen Regengüssen fallenden Regenwassers gemacht werden.

2. Die Auswahl der Reinigungsart kann der Fabrik überlassen bleiben; unter allen Umständen aber hat dieselbe mindestens ebensoviel zu leisten, als die gegenwärtig angewendete Methode bei zweckentsprechenden Einrichtungen und bei regelrechtem Betriebe zu leisten vermag.

3. An Stelle der bestehenden, als Klärbecken dienenden Gruben sind regelrechte gemauerte Klärbassins zu errichten, genügend gross, um die ganze Menge der Abwässer zu klären.

4. Bei diesen Klärbassins sind technische Vorkehrungen zu treffen, welche es ermöglichen, dieselben im Bedarfsfalle zu entleeren, ohne dem Flusse grössere Mengen Schlamm zuzuführen. Diese Vorrichtungen müssen einer behördlichen Controle zugängig sein.

5. Die jetzt bestehenden unterirdischen Ablasskanäle der Klärbassins sind zu beseitigen.

6. Die Gradierwerke und Metallgitter sind als wirkungslos zu beseitigen oder durch wirksamere derartige Apparate zu ersetzen.

7. Der sogenannte alte Kanal auf dem rechten Begaufer ist so umzubauen, dass ein Ausfliessen ungereinigter Abwässer aus der Stärkefabrik nicht mehr möglich ist und nur bei Regengüssen überschüssiges Regenwasser abfliessen kann.

8. Die Rieselfelder sind als in ihrer gegenwärtigen Form ungeeignet aufzugeben.

Schliesslich wird noch eine wirksame Controle bei Ausführung der vorgeschlagenen Aenderungen und auch beim weiteren Betriebe verlangt.

Dieses Gutachten verursachte zunächst eine lebhafte Kontroverse zwischen dem Gutachter und dem Chemiker der Fabrik, worin dieser das letzte Wort behielt; auf die lesenswerten Ausführungen beider sei hiemit zum vollen Verständnisse des so viel Aufsehen verursachenden Prozesses hingewiesen [1]).

F. Fischer [2]) äussert dazu:

„Dass dieses Gutachten sachgemäss begründet wäre, wird wohl kein Fachmann behaupten. Wie wenig zulässig es ist, den oberflächlichen ‚makroskopischen Befund' als das Ausschlaggebende zu bezeichnen, bestätigt das Gutachten des algenkundigen Professors Buchenau."

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, p. 191, 255, 620, 672.

[2]) Das Wasser, p. 154.

Digitized by Google

Auf dieses äusserst interessante Schriftstück kann hier ebenfalls nur hingewiesen werden.

Die Reinigung dieser Abwässer wurde anfangs mit Kalk und Wasserglas, dann längere Zeit nacheinander mit Kalk und Eisenvitriol, Kalk und Kieserit, Kalk und Thonerdesulfat, schliesslich mit Kalk allein ausgeführt. Alle Beobachtungen ergaben, dass mit Kalk allein genau soviel erreicht wird wie mit Kalk und den Zusätzen; diese Erfahrung ist auch anderswo, bei Abwässern von Zuckerfabriken u. dergl. gemacht worden; bei manchen mag aber wohl ein Zusatz erforderlich sein. Die Wirkung des Kalkes ist zugleich chemisch und mechanisch, indem er mit verschiedenen gelösten organischen und anorganischen Substanzen unlösliche Verbindungen bildet oder dieselben aus ihren Verbindungen ausfällt. Diese Abscheidungen wirken dann klärend auf das Wasser, da sie suspendierte Stoffe mitreissen. Nur wenn der Kalk keine klärenden Ausscheidungen verursacht, sind Zusätze nötig. Diese Eisensulfat, Thonerdesulfat etc., wirken aber auch nur mechanisch, wenigstens nur ausnahmsweise chemisch. Durch diese Art der Reinigung wurden durchschnittlich 29 % sämtlicher und 18 % der gelösten organischen Stoffe entfernt; danach trifft hier die vielfach aufgestellte Behauptung, der Kalk vermehre die gelösten organischen Substanzen nicht zu. In dem mit Kalk gereinigten Wasser entwickelt sich eine verhältnismässig geringfügige Gärung, die von Vorteil ist. Das geklärte Wasser verbleibt so lange in den Sammelteichen, bis es fast neutral ist, also den grössten Teil des Kalkes, wovon ungefähr 200 mg im Liter vorhanden waren, verloren hat. Ausserdem wird noch die Berieselung zur Abwasserreinigung dieser Fabrik benützt, welche nach jeder Richtung hin die vorteilhafteste ist. Sie entfernt die organischen Stoffe am gründlichsten und verursacht nur geringe Kosten, dabei wird auch der im Abwasser enthaltene Dungstoff wenigstens teilweise ausgenützt. Die Erfolge damit waren so bedeutend, dass seit 1885, wo 12 ha Fläche berieselt wurden, bis 1890 etwa 50 ha in Gebrauch genommen sind. Die Feststellung der Wirkung der Berieselung ist sehr schwierig. Längere Zeit hindurch genommene Proben ergaben, dass etwa 50 % der organischen Gesamtsubstanzen entfernt waren. Infolge der durch Verdunstung bewirkten Konzentration erscheint diese Zahl übrigens noch kleiner als sie ist, was schon daraus hervorgeht, dass die anorganischen Stoffe um etwa 20 % vermehrt sind[1]).

Bei der oben besprochenen Wirkung des Kalkes auf die organi

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 232. Schreib, Abwasserreinigung

Digitized by Google

schen Stoffe ist die Frage offen gelassen, wie sich diese Wirkung im einzelnen zeigt. Es wäre ja möglich, dass der Kalk einerseits gewisse organische suspendierte Stoffe löslich macht, andererseits in Lösung befindliche ausfällt. Ueberstiege die Menge der ausgefällten die der löslich gemachten, so wäre das Resultat immer noch gut.

Da der ganze Vorgang der chemisch-mechanischen Reinigung mittels Kalk so sehr einfach ist, so musste es möglich sein, durch Versuche im kleinen diese Frage zu entscheiden. Diese wurden so ausgeführt, dass das mit Aetzkalk in grossem Ueberschusse versetzte Abwasser etwa drei Stunden unter häufigem Umrühren bei etwa 25° C. stehen blieb. In der Praxis ist meist eine Stunde zur Abklärung erforderlich und die Temperatur niedriger, so dass die Versuchsbedingungen für eine lösende Wirkung des Kalkes günstig waren.

Die Tabelle S. 364 zeigt die Gesamtwirkung der Reinigung, welche in allen Fällen die gelösten organischen Stoffe vermindert hat. Wie erwähnt, könnte ja die Wirkung des Kalkes doppelt sein, teils fällend, teils lösend. Um dieses festzustellen, wurde bei allen Versuchen auch das filtrierte Abwasser mit Kalk behandelt.

Die Tabelle S. 365 enthält die Resultate der Untersuchung dieser Proben. Aus denselben geht hervor, dass fast immer in dem direkt gereinigten Abwasser mehr organische Substanz gefunden wurde, als in dem filtrierten. Dadurch ist bewiesen, dass der Kalk einen Teil der suspendierten organischen Stoffe in Lösung bringt. Es ist also bei diesen Versuchen durchschnittlich ein höherer Reinigungseffekt erzielt, wenn die Abwässer nach der Filtration mit Kalk behandelt wurden; in der Praxis würden wohl ähnliche Erfolge zu erwarten sein; im allgemeinen ist aber Filtration vor der Reinigung nicht zu empfehlen, da die Kosten nicht im Verhältnisse zu den damit gewonnenen Vorteilen stehen würden. —

Eine andere Stärkefabrik, welche stündlich 40 bis 45 hk Kartoffeln verarbeitete und dazu 70 bis 80 cbm Wasser brauchte, leitete ihre Abwässer aus der Kartoffelwäsche und einen Teil der eiweisshaltigen Fruchtwässer auf 20 ha Wiesenfläche. Der grösste Teil dieses Fruchtwassers wurde auf eine andere, etwa 100 ha grosse Fläche geführt. Infolge dieser Berieselung lieferten die Wiesen etwa viermal soviel und besseres Gras als früher [1]).

[1]) J. d. preuss. Gewerber. 1889. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, p. 502.

Digitized by Google

Art des Abwassers	Gehalt an organischen Stoffen Milligramm im Liter			Die Reinigung hatte also entfernt organische Stoffe Milligramm im Liter			Geha an CaC
	Suspendiert	Gelöst	Gesamt	Suspendiert	Gelöst	Gesamt	
Stärkefabrikwasser.							
1. Ungereinigt	320	930	1250	320	95	415	224
Gereinigt	0	835	835				
2. Ungereinigt	610	710	1320	610	170	780	504
Gereinigt	0	540	540				
3. Ungereinigt	975	520	1495	975	95	1070	470
Gereinigt	0	425	425				
4. Ungereinigt	245	555	800	245	30	275	644
Gereinigt	0	525	525				
Pappfabrikabwasser.							
5. Ungereinigt	145	615	760	145	105	250	214
Gereinigt	0	510	510				
6. Ungereinigt	180	240	420	180	128	308	—
Gereinigt	0	112	112				
7. Ungereinigt	155	435	590	155	155	310	223
Gereinigt	0	280	280				
8. Ungereinigt	200	310	510	200	75	275	574
Gereinigt	0	235	235				
Gemischte Abwässer einer Stärke- u. Pappenfabrik nebst Arbeiterkaserne.							
9. Ungereinigt	235	595	830	235	60	295	658
Gereinigt	0	535	535				
10. Ungereinigt	180	780	960	180	80	260	714
Gereinigt	0	700	700				
11. Ungereinigt	145	775	920	145	170	315	1036
Gereinigt	0	605	605				
Städtisches Abwasser.							
12. Ungereinigt	1165	160	1325	1165	30	1195	280
Gereinigt	0	130	130				
13. Ungereinigt	220	215	435	220	40	260	—
Gereinigt	0	175	175				
Künstlich hergestellte Spüljauche[1]).							
14. Ungereinigt	3020	575	3595	3020	190	3210	308
Gereinigt	0	385	385				
15. Ungereinigt	550	1050	1600	550	305	855	—
Gereinigt	0	745	745				
16. Ungereinigt	270	985	1255	270	160	430	358
Gereinigt	0	825	825				

[1]) Hergestellt durch Vermischung von Küchen- und Spülwasser, Fabri wasser und Abortsjauche.

Digitized by Google

Art des Abwassers	Abwasser durch Filtration gereinigt		Abwasser in unfiltriertem Zustande durch Kalk gereinigt		Abwasser in filtriertem Zustande durch Kalk gereinigt		Das zuerst filtrierte u. dann durch Kalk gereinigte Abwasser enthielt gegenüber dem in unfiltriertem Zustande gereinigten Abwasser	
	Glühverlust	Sauerstoffverbrauch	Glühverlust	Sauerstoffverbrauch	Glühverlust	Sauerstoffverbrauch	Glühverlust	Sauerstoffverbrauch
1. Stärkefabrik-Abw. .	930	269	835	284	785	267	− 50	− 17
2. „	710	243	540	217	495	211	− 45	− 6
3. „	520	185	425	160	415	—	− 10	—
4. „	555	249	525	224	545	224	+ 20	± 0
5. Pappfabrik-Abw. .	615	209	510	214	—	217	—	+ 3
6. „	240	58	112	36	87	35	− 25	− 1
7. „	435	179	280	137	275	118	− 5	− 19
8. „	310	118	235	96	240	97	+ 5	+ 1
9. Gemischtes Abwasser	595	270	535	262	525	249	− 10	− 13
10. „ „	340	269	295	169	233	117	− 62	− 52
11.*) „ „	—	—	—	—	—	—	—	—
12. Städt. Abwasser .	160	—	130	—	115	—	− 15	—
13. „ „ .	215	70	175	45	170	38	− 5	− 7
14. Künstl. Spüljauche	575	221	385	118	430	119	+ 45	+ 1
15. „ „	1050	378	745	172	685	157	− 60	− 15
16. „ „	985	435	825	308	747	314	− 78	+ 6

*) Fehlt im Original.

Farbenfabriken und Färbereien.

Diese beiden, voneinander völlig abhängigen Industrieen liefern Abwässer, welche zunächst die gleichen äusseren Merkmale: wechselnde, mehr oder weniger lebhafte oder schmutzige Färbung, tragen, aber auch sonst im grossen und ganzen von ähnlicher Beschaffenheit sind und daher zusammengefasst werden können. Weder die in den Betrieben der Farbenfabriken produzierten, noch die von den Färbereien und Zeugdruckereien verwendeten Farbstofflösungen werden völlig erschöpft, ebensowenig die Beizflüssigkeiten. Aus den Fabriken kommen dann vorzugsweise die wertlosen Nebenprodukte dazu, die zwar „Farben", aber nicht „Farbstoffe" sind, und mannigfaltige organische und anorganische Stoffe, teils gelöst, teils suspendiert und mehr oder weniger schädlich, besonders Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Chrom, Antimon, Arsen in verschiedener Form, als Säuren oder Basen. J. König[1]) untersuchte folgende Abwässer aus Färbereien:

[1]) Die Verunreinigung der Gewässer, p. 326, 327.

Digitized by Google

1 l enthält	Rot- und Blauholz-Färbereien			4 Türkisch Rotfärberei	5. Aus einer Fabrik für Appretur u. Drucker.
	1 mg	2 mg	3 mg	mg	mg
Abdampfrückstand, trocken	4476,2	1205,6	819,6	228,0	703.2
Organische Stoffe	1345,5	—	—	—	—
Zur Oxydation derselben erforderlicher Sauerstoff	—	94,4	129,2	4,8	43,4
Stickstoff in organischer Verbindung	—	20,5	15,4	Spur	12,8
Chlor	—	—	42,5	34,8	152,4
Schwefelsäure	1650,5	228,5	115,0	8,4	46,4
Eisenoxyd	111,4	—	—	—	—
Eisenoxydul	—	158,8	87,1	—	51.1
Kalk	269,0	82,4	108,4	35,6	76,8
Magnesia	61,1	—	—	—	—
Kali	72,3	—	—	—	—
Natron	554,2	—	—	—	—

Suspendierte Stoffe				Gelöste Stoffe							
Unorganische	Darin Kalk	Organische	Darin Stickstoff	Mineralstoffe (Glührückstand)	Organische (Glühverlust)	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Schwefelsäure
Milligramm				Milligramm							
936,0	301,5	239,5	22,4	2893,5	2513,0	593,6	69,3	17,9	463,2	29,0	231.2

H. Fleck [1]) fand in dem einer Indigofärberei:

Suspendierte Stoffe 31,66 %				Gelöste Stoffe 0,55 %		
Indigoblau	Eisenoxyd und Thonerde	Zinkoxyd	Kalk und Sand	Organische Stoffe	Kalkhydrat	Schwefelsaures Natrium und Chlornatrium
%	%	%	%	%	mg	%
0,06	3,06	7,34	21,20	0,19	0,09	0,27

Die Reports of the River Pollutions Comm. bringen über diesen Gegenstand ebenfalls eine Reihe von Analysen:

[1]) Jahresber. 1884, p. 16.

Digitized by Google

1 l enthält	Suspendiert		Gelöst								Bemerkungen
	Organische Stoffe	Unorganische Stoffe	Gesamt	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Gesamt-Stickstoff	Chlor	Arsen	
	Milligramm		Milligramm								
1. Abwasser aus Farbeküpen zum Wollefärben	779,2	240,8	1076	489,7	33,21	4,92	0	37,26	—	—	
2. Abwasser aus einer Druckerei, wie es in den Etheron fliesst	207,4	53,0	762	17,92	4,27	0,90	0	5,01	2,9	—	
3. Abwasser aus einer Färberei und Bleicherei	354,2	146,2	434	48,22	2,38	0,40	0	2,71	45,0	0,50	
4. Abwasser von Färberei, Druckerei, Bleicherei (Durchschnitt aus fünf Fabriken)	189,7	70,2	502	42,26	2,99	1,25	0	3,99	48,6	—	
5. Kanalwasser einer Druckerei	113,8	34,2	369	27,11	2,81	0,35	0	3,10	—	0,20	
6. Kanalwasser einer anderen Druckerei	9,7	9,2	397	10,51	1,19	0,21	0	1,36	42,8	1,60	Nach 16täg. Absetzen
7. Abwasser einer Färberei nach dem Absetzenlassen	36,4	36,4	705	32,83	3,44	2,83	0,58	6,35	66,0	0	
8. Dasselbe nach der Filtration durch Sand und nach der Berieselung	0	0	621	12,48	3,03	2,73	2,00	7,28	55,4	0	
9. Der Bach, wie er zu einer Druckerei gelangt	0	0	60	2,46	0,23	0	0	0,23	11,0	0	5,4° Härte
10. Der Bach, wie er dieselbe nach dem Durchseihen und Absetzen verlässt	73,4	25,4	358	69,94	3,13	0,35	0	3,42	28,0	0,32	7,7° Härte
11. Purpurflüssigkeit einer Anilinfabrik	—	—	3480	23,30	9,69	34,30	—	41,63	—	0,40	
12. Abwasser einer Zeugfärberei	352,2	179,4	2365,0	96,19	5,99	—	—	—	428,0	—	

Digitized by Google

Die Abwässer der Fuchsinfabriken enthielten früher ganz
deutende Mengen von Arsen: 2 bis 3% und mehr Arsensäure; je
bedient man sich anderer Oxydationsmittel.

Die Unzuträglichkeiten dieser Abwässer bestehen zunächst dar
dass ein damit verunreinigtes Fluss- oder Bachwasser für beinahe
Zwecke unbrauchbar ist. An Waschen, Bleichen, Kochen mit solch
Wasser ist natürlich nicht zu denken; aber nicht einmal in den
trieben dieser Gewerbe ist es verwendbar. Soweit es vereinzelt z
Viehtränken Verwendung fand, hat sich herausgestellt, dass Aliza
und andere Stoffe im tierischen Organismus, speziell den Knoch
zum Nachteile für die Gesundheit der Tiere zurückblieben, auch
Kühen den Geschmack und Geruch von Milch und Butter beeinflusst
Für Fische ist solchergestalt verunreinigtes Wasser giftig, auch we
kein Arsen darin ist. Umfangreiche Untersuchungen über den E
fluss der verschiedensten Abwässer auf das Befinden mehrerer Fis
arten hat C. Weigelt[1]) angestellt; s. Tabelle p. 390.

Der pflanzliche Organismus verträgt die beschriebenen Abwäs
im allgemeinen nicht[2]).

Färbereien befinden sich meist in grösserer Anzahl bei einan
und fehlen nie in nächster Nähe der Farbenfabriken; die Menge
Abwässer ist also relativ sehr gross.

Zur Reinigung der Abflüsse aus Farbenfabriken dienen allgem
Kalkmilch und Ferrosulfat unter Benützung von Klärbassins, de
Bodensätze gelegentlich gesammelt, durch Vergraben unschädlich
macht oder nach Möglichkeit verwertet werden. Es soll mögl
und rentabel sein, dieselben auf Farbstoffe zu verarbeiten[3]). Spez
für die Wiedergewinnung von Arsen- und Phosphorsäure aus
Abwässern existieren zahlreiche Patente, über deren Wert noch nic
bekannt geworden ist[4]). Von systematisch ausgebildeten Verfah
zur Reinigung der Farbenfabrikabwässer kommen besonders die
Anwendung, die allgemein für Wasser mit viel organischer Subst
bestimmt sind und in Zuckerfabriken mit Erfolg versucht wurden, z.
die von Liesenberg, Hulwa, Reisert, Dehne etc.; sie sind
anderer Stelle beschrieben. Die Reinigung soll zuweilen die Wied
verwendung des Wassers in den Betrieben ermöglichen.

In Färbereien sind ebenfalls zahlreiche Mittel zur Reinigung
Gebrauch.

---

[1]) Arch. f. Hygiene 1885, **3**, p. 39.
[2]) König, Die Verunreinigung der Abwässer, p. 336.
[3]) E. Reichardt, Chem.-Ztg. 1884, p. 1513. — [4]) König, p. 344.

Digitized by Google

Eine der einfachsten Methoden besteht darin, dass man alles den verschiedenen Operationen in der Fäberei herrührende Aber in zwei oder mehr Behälter zusammenlaufen lässt, wo sie sich hen und gegenseitig niederschlagen. Man gibt dem Niederschlage lich Zeit, sich abzusetzen, und lässt nur das klare Wasser in den s abfliessen. Wo der Raum beschränkt ist, können Filterschichten Coke, Sand etc. die Absetzbehälter ersetzen. Die Reinigung ist ssen vollständiger, wenn fällende Stoffe, wie Chlormagnesium Chlorcalcium, Kalk u. dergl., zugesetzt werden. Von diesen Kalk vielleicht das wohlfeilste und wirksamste; er neutralisiert die en und fällt die Farbstoffe, Beizen, Seife, albuminöse Subzen etc.

Dass solche einfache Mittel den Zweck in ganz befriedigender se erfüllen, ist in den grossen Färbereien von W. Spindler zu enick bei Berlin dargelegt, wo alle Zweige der Färberei, Druckerei Appretur von Seiden-, Woll- und Baumwollwaaren in Betrieb sind.

In diesem Etablissement wird alles Abwasser in zwei grosse mler geleitet, worin sich die suspendierten Teilchen absetzen. darüber stehende Wasser ist stark von Alkali- und Eisensalzen, t Gerbstoff und Farbholzextrakten, Fettstoffen, Farbstoffen etc. hdrungen. Nachdem man dasselbe in ein zweites Reservoir hat essen lassen, wird es daselbst mit einer Lösung von Kalkmilch Chlormagnesium vermischt; es entstehen Niederschläge, und die trübe Mischung wird sodann in noch grössere Sammler überumpt, wo derselben zum Absetzen Zeit gelassen wird. Das so erene klare Wasser ist nun einfach ein hartes Wasser mit einer ngen Menge organischer Substanz und wird entweder zur Berieselbenützt, oder man lässt es durch den Boden in den Fluss sickern.

Der feste Rückstand im ersten Sammler wird getrocknet und in etorten calciniert; derselbe liefert 13 bis 16 cbm Leuchtgas auf) kg.

Eine und dieselbe Reinigungsmethode kann unmöglich in allen riken anwendbar sein; eine von R. und A. Sanderson u. Comp. Galashiels erfundene Methode, die in allen Wollfabriken dieser t Anwendung findet, ist aber bemerkenswert, und folgende Beeibung derselben mag zeigen, was in dieser Richtung in solchen riken gethan werden sollte.

Das von Wollfärbereien abfliessende Wasser führt zum Teil feste per in Suspension, wie Farbholzreste, Fragmente von Wollfaser etc., Teil lösliche in den Abwässern der Farb- und Beizkufen sowie

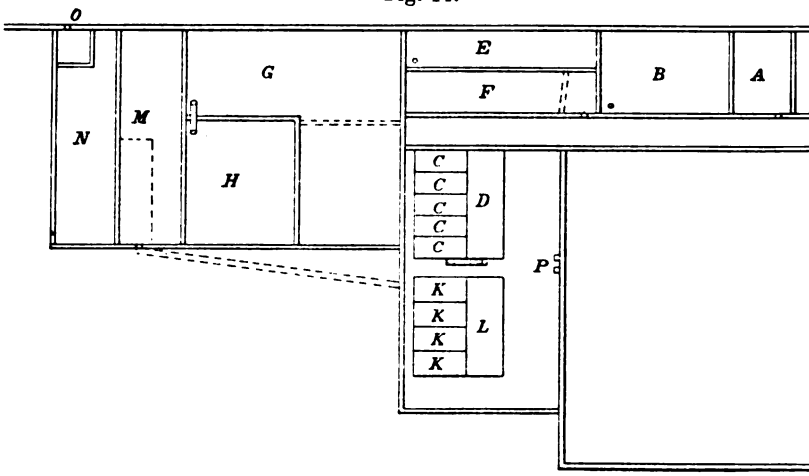
Digitized by Google

in Waschwässern enthaltene Substanzen. Die Reinigungsmethode daher notwendigerweise sowohl chemisch als mechanisch.

Fig. 14 ist der Grundriss der in der Fabrik von R. und A. Sa derson errichteten Reinigungsanlage, in der täglich über 40 00 Abwasser von Waschflüssigkeiten und über 120000 l Abwasser der Färberei zur Behandlung kommen.

Um die Menge des zu reinigenden Abwassers soviel als mögl zu reduzieren, werden die von der Garn- und Stückwäscherei h

Fig. 14.



rührenden seifenhaltigen Wässer in der Wollwäscherei wieder benu Das Abwasser aus dieser Operation wird alsdann durch ein Sieb den Absetzbehälter A gepumpt, aus dem es bei einer gewissen Hö in den grossen Sammler B überfliesst. Von hier aus wird es in höher gelegenen Breibehälter C (jeder ca. 20000 l haltend) gepum wo es mit Hilfe einer Luftpumpe vollkommen mit einer berechne Menge Schwefelsäure gemischt wird. Nach dem Absetzen lässt n die obenstehende saure Flüssigkeit zu weiterer Behandlung in Behälter E abfliessen. Der niedergeschlagene Brei von Fettsubst wird in die Grube D abgezogen, deren Boden ein aus Asche, Fa holzabfällen und Sägespänen zusammengesetztes Filter bildet. H wird derselbe während ungefähr einer Woche der Filtration überlass das saure Filtrat wird ebenfalls in den Behälter E geleitet. Der p stische Brei wird an Oelfabrikanten und Seifensieder verkauft.

Das stark gefärbte Abwasser aus der Färberei fliesst durch Sieb in den Absetzbehälter F, von wo aus es in den grossen Sammle

Digitized by Google

liesst. In diesem Sammler verbindet sich der Farbstoff des Farbssers teilweise mit den nicht ganz erschöpften Beizen, und beide gen sich gegenseitig nieder. Der Behälter H enthält gelöschten der mit etwas Farbabwasser aus dem Behälter G gut gemischt ist. Mit Hilfe der Pumpe P werden bestimmte Mengen sauren Breirs aus E (etwa 1 Teil), Farbabwassers aus G (etwa 3 Teile) und wassers aus H (etwa 1 Teil) in die höher gelegenen Reinigungster K gehoben und daselbst vollständig gemischt. Dadurch wird Farbstoff als flockiger Niederschlag erhalten. Nachdem sich abgesetzt hat, lässt man das beinahe farblose, darüberstehende er in den Behälter M abfliessen; der Rückstand wird von Zeit eit in die Grube L abgezogen und darin zum Abtrocknen liegen sen, bis er eine solche Konsistenz angenommen hat, dass er auschen und auf den Abraumplatz gebracht werden kann. Das er aus dem Reinigungsbehälter K ist schwach alkalisch wegen Ueberschusses an Kalk, aber in dem Behälter M wird es daneutralisiert, dass man es mit dem etwas sauren Abwaschwasser ler Färberei vermischt.

Auf diese Weise gereinigt, fliesst das Wasser in den Behälter N und geht endlich durch ein Filter in den Fluss O, klar, neutral und von Farben, gegen die man Einwendung machen könnte. Folgs ist eine Analyse des Abflusswassers von Crum Brown:

Totalgehalt festen Körpern pro Liter		Trübung	Färbung	Ammoniak in Gramm pro Liter		Gehalt an unorganischen festen Körpern in Gramm pro Liter	
che	Unorganische			Als solches	Aus Albuminstoffen		
3	0,78	1	3	0,003	0,002	$K_2Cr_2O_7$ . .	0,006
						$CaSO_4$. . .	0,11
						$CaCO_3$ . .	0,32
						Na_2SO_4 . .	0,29
						NaCl . . .	0,06

Die Trübung wird gemessen durch die Menge von Kaolin (anben in Gramm für je 70 l), die, dem reinen Wasser zugesetzt, ebenso trüb machen, wie das zu untersuchende Wasser ist.

Die Färbung wird gemessen durch die Menge von Ammoniak geben in Centigrammen für je 70 l), die, dem reinen Wasser etzt, mit Nesslers Reagens eine möglichst annähernde Färbung . Die Farbe des Abflusswassers ist eine schwach braungelbe.

Digitized by Google

Diese Analyse zeigt, dass mit Ausnahme einer kleinen Mer Kaliumbichromat die Körper, die noch in dem Abwasser, wie es den Fluss eintritt, vorhanden sind, die gewöhnlichen Beimengung des natürlichen Quell- und Flusswassers sind.

Zur Erläuterung der oben beschriebenen Methode mag angefü werden, dass ein Teil des Kalkes zur Neutralisation des sauren Br wassers dient, während der Ueberschuss desselben die Hydrate Metalloxyde in dem Beizewasser niederschlägt, worauf sich diese gleich mit irgend einem gegenwärtigen Farbstoff verbinden und d selben niederschlagen. Man sieht, dass alle verlorenen Substanzen den verschiedenen Operationen zu ihrer gegenseitigen Zersetzung u Entfernung aus dem Abwasser zu Nutze gezogen werden, ehe die in den Fluss abläuft.

In der Fabrik von E. Schwanborn in Aachen wird das A wasser aus der Rohwollwäscherei sowie vom Walken und Wasch des Tuches mittels Kalk niedergeschlagen. Die Zusammensetzu des luftgetrockneten Niederschlages ist folgende:

Wasser	3,11 %	Fettkörper	71,96 %
Kalk und Eisenoxyd .	18,47 „	Wollfaser etc. . . .	6,46 „

Mit Kohle vermischt, dient dieser Niederschlag zur Darstellu von Leuchtgas. Obschon bei dieser Methode die Kalisalze der R wolle verloren gehen, so schätzt man doch, nach Abzug der H stellungskosten, den Wiedergewinn auf 30 % des Wertes der b Walken verbrauchten Seife. In anderen Fabriken wird der Nied schlag zur Wiedergewinnung von Fett verwendet.

Die Ersparnis, die man bei allgemeiner Befolgung einer Meth wie die oben beschriebene, erzielen könnte, würde sich bei 500 Millio Kilogramm Tuch, die nach den statistischen Tabellen jährlich Europa gewalkt werden, auf nahezu 100 Millionen Kilogramm Ka seife von obiger Zusammensetzung belaufen.

Leuchtgasfabriken.

Unter den Abgängen der Gasanstalten kommen hauptsäch Gaskalk, Gaswasser und Gasometerwasser in Betracht. Zur Reinig des Gases von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoncarbo Cyan- und Schwefelammonium etc. wird (und wurde früher ausschli lich) gebrannter Kalk angewendet. Nach längerer Benützung ent derselbe hauptsächlich Schwefelcalcium, Gips, schweflig- und un schwefligsauren Kalk, kohlensauren Kalk und Rhodancalcium, fe Teer und sonstige Destillationsprodukte. Mit Ausnahme des Ca

Digitized by Google

s und Sulfates sind alle diese Stoffe in Wasser leicht löslich und
ke Gifte für Fische, Krebse und die Vegetation.

In den meisten Gasanstalten wird jetzt an Stelle des Kalkes ein
isch desselben mit Eisenoxyd (Lamingsche und andere „Gas-
en") benützt, welches nach längerer Benützung zu guten Preisen
auft wird und zur Darstellung von Cyan-, Ferrocyan-, etc. Verbin-
gen dient.

Bei hohem Schwefelgehalt wird auch dieser nutzbar gemacht.

Wo jedoch grosse Mengen solchen Gaskalkes lagern, da ist
er ein Auslaugen desselben durch Regengüsse zu erwarten und
Schädigungen durch die entstehenden Abflüsse nicht ausgeschlossen.
einem Brunnen, welcher nahe bei einer Gasanstalt belegen war,
mochte Dickmann Diphenylamin nachzuweisen unter Benützung
Abdampfrückstandes aus 500 ccm Wasser zur Analyse [1]).

Ein anderes durch eine benachbarte Gasanstalt beeinflusstes
nnenwasser roch nach Gas und enthielt viel Ammoniak [2]).

Ein 300 m von einer Gasanstalt entfernter Brunnen hatte weiss-
trübes, nach Gas riechendes Wasser. 1 l des letzteren enthielt
Fischer [3]):

Organische Stoffe .	4198 mg	Ammoniak	82 mg
Chlor	440 „	Kalk	906 „
Schwefelsäure . .	992 „	Magnesia	136 „
Salpetersäure . . .	2 „		

etwa 300 mg Rhodanammon.

Härte 109,7 °.

Das Gaswasser enthält zahlreiche Ammonverbindungen, im
emeinen den Kalkverbindungen des Gaskalkes entsprechend, be-
ers Rhodanammon. Wegen des hohen Gehaltes an Ammoniak
es jetzt, wenigstens von den grösseren Anstalten, über Kalk
lliert und auf Salmiak verarbeitet. Im Rückstande bleiben dann
dan- und Schwefelcalcium nebst teerigen Stoffen. Dasselbe steht
ezug auf Schädlichkeit den Gaskalkwässern wenig nach, darf daher
t in Flüsse, Bäche oder Brunnen gelangen.

Das zum Absperren der Gasometer dienende Gassperrwasser
ähnlich zusammengesetzt und enthält nach längerem Gebrauche
noch erhebliche Mengen des, besonders für die Keimung der
nzen, sehr schädlichen Phenols.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, p. 398.
[2]) Frommüller, Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundh.-Pfl. 1876, p. 205.
[3]) Das Wasser 1891, p. 144.

Digitized by Google

Die Schädlichkeit dieses Sperrwassers untersuchte H. Kämmerer als beim Ablassen eines Gasbehälters der Nürnberger Gaswerke in d Pegnitz die Fische in solchen Mengen abstarben, dass man Hunde von Fischleichen bis Bamberg, sogar in Würzburg im Main schwi mend beobachten konnte.

Proben von Gassperrwasser enthielten Naphthalin, 0,5 bis 1,5 c leichte Teeröle und Ammoniak, aber kein Phenol und bei Dest lation mit Weinsäure keinen Cyanwasserstoff. Eine bei Jurth (4 k Entfernung) entnommene Probe Pegnitzwasser roch stark nach Leuchtg und enthielt im Liter 1 ccm leichte Teeröle, 0,5 g Naphthalin u 9,5 mg Ammoniak, ferner Rhodan [2]) und Palladiumchlorür reduz rende Gase. — Gassperrwasser wirkte auf Fische noch tödlich, we es mit 20 Teilen reinem Wasser vermischt war [3]). Wurde dasse auf ein Drittel eingekocht und nun mit 2 Teilen Wasser verdünnt, wirkte es nicht mehr schädlich. Danach scheint es, dass der giftig Bestandteil des Gassperrwassers weder gasförmig noch flüchtig ist, da er aber bei längerem Kochen eine Spaltung unter Bildung von Am moniak oder Aminbasen, welche entweichen, und einer zurückbleibe den freien Säure erleidet. Seine intensive Giftigkeit und die Art d Zerfallens beim Kochen machen es wahrscheinlich, dass derselbe e Cyanür oder ein Isocyanür ist. Um alle Schwierigkeiten zu umgeh einigte man sich dahin, dass die ganze Menge des Sperrwassers na und nach in den Skrubber geleitet, darin an Ammoniak bereichert u schliesslich in den Feldmannschen Apparat zur Bereitung von Am moniak gebracht werde, und erfolgte diese Art der Fortschaffung d Abwässer ohne irgend welche Unzukömmlichkeiten. Der auf d Boden des Gasbehälters angesammelte, zumeist aus Naphthalin u anderen festen Kohlenwasserstoffen bestehende Schlamm wurde m Cokestaub zu einer Art Briquetts verarbeitet und verbrannt.

Ueber die Wirkung der Schwefelverbindungen, der Sulfite u Hyposulfite der Gasabwässer auf Boden und Pflanzen sind direkte V suche noch nicht bekannt geworden, doch ist ihre Schädlichkeit ni anzuzweifeln wegen ihrer stark reduzierenden Eigenschaften. Als äusse giftig für den Pflanzenwuchs ist Rhodanammon erkannt worden [4]).

Man glaubte früher, sämtliche Abgänge der Gasanstalten einen vorzüglichen Dung wegen des hohen Stickstoffgehaltes b trachten zu dürfen, jedoch sind die damit angestellten Versuche st

[1]) Verhandl. d. Bayr. Chem., 8. Jahresber.
[2]) Vergl. Dingler **211**, p. 139.
[3]) Vergl. Dingler **214**, p. 85. — [4]) König, p. 355.

Digitized by Google

ativ ausgefallen; alle Vegetation ging durch dieselben zu Grunde. nverbindungen sind hin und wieder in den Abgängen gefunden den, gehören aber nicht zu den normalen Bestandteilen. Schon geringe Mengen davon würden eine grosse Gefahr bilden.

Abwässer einer Federnfabrik.

Die Reinigung der Federn geschieht in der Art, dass dieselben 12 Stunden in Wasser in einem Bottich geweicht, hierauf in den schcylinder mit Rührvorrichtung, welchem beständig Wasser zu- abfliesst, gebracht und solange gewaschen werden (etwa $^3/_4$ Stun-, bis das Wasser vollkommen klar abfliesst.

Das zum Waschen der Federn verwendete Wasser war klar, uch- und geschmacklos. Um die Zusammensetzung des Abwassers der Federnwäscherei, da dasselbe beständig ab- und dem Neckar esst, kennen zu lernen, wurden von derselben Federnmenge vier ben entnommen:

1. eine Probe aus dem Waschbottich, nachdem die Federn Stunden mit Wasser in demselben in Berührung waren;
2. eine Probe, nachdem die Federn 5 Minuten lang in der oben- annten Waschtrommel gewaschen waren;
3. ein Probe, nachdem die Federn 20 Minuten im Waschapparat befanden, und
4. eine Probe, nachdem dasselbe 45 Minuten der Fall war.

1, 2 und 3 waren stark braungelb gefärbt; diese Färbung war, nicht anders zu erwarten, bei 1 am stärksten, bei 3 am wenigsten k. Nr. 4 war farblos. Sämtliche Proben enthielten suspendierte fe, die aus Federnteilen und bei Nr. 1 und 2 zum Teil auch aus g und Strohteilen bestanden. Der Geruch der Wasserproben ein an Vogeldung erinnernder und liess bestimmte chemische fe, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. dergl., nicht erkennen. Geruch nahm, wie die Farbe, mit der Dauer der Waschzeit ab, die zuletzt entnommene Probe Nr. 4 war nahezu geruchlos.

Was die Federn, welche zu fraglichem Zwecke angewandt wur-, betrifft, so wurde solche Ware gewählt, welche erfahrungsgemäss meisten Schmutz mit sich führt, so dass die erhaltenen Abwässer l den höchsten Verunreinigungsgrad, welcher überhaupt in frag- er Anlage vorkommt, erreicht haben.

Untersucht wurden die Abwässer von zwei Federnarten und sind erhaltenen Zahlen in der Tabelle p. 377 zusammengestellt. Die

Digitized by Google

Filtration wurde im Laboratorium vorgenommen. Alle Analysenerg
nisse sind auf 1 in 100000 berechnet.

Zur Ausführung der Analysen wurden die allgemein üblic
Methoden angewendet. Bei der Bestimmung der oxydierbaren S
stanz mittels Kaliumpermanganat muss bemerkt werden, dass die O
dation sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung vorgenom
wurde. Wenn die in der Tabelle angegebenen Mengen des
brauchten Kaliumpermanganats bei den Wassern Nr. 1 und 2
Genauigkeit wegen ihrer grossen Menge auch nicht mehr Anspr
machen können, so bieten sie doch sicher gewisse Anhaltspunkte
die Beurteilung des Wassers.

Betrachtet man die einzelnen Zahlen in den Tabellen, so fi
man, dass bei dem Wasser Nr. 1 der Gesamtrückstand beim
filtrierten Wasser von 515 auf 87, bei dem filtrierten von 220 auf
herabgeht und die suspendierten Stoffe demnach von 295 auf 25 he
sinken. Der Glühverlust desselben Wassers schwankt bei dem
filtrierten Wasser zwischen 35 und 289, der Glührückstand von
bis 226. Man sieht also schon aus dem Gesamtrückstand und
Glühverlust, dass die Menge der organischen, d. h. verbrennlichen
leicht zersetzbaren Stoffe nicht unwesentlich ist. Der Gehalt
Wassers von Nr. 1 an Eisenoxyd und Thonerde ist gering
schwankt im unfiltrierten Wasser von 4 bis 23, im filtrierten vo
bis 9. Der Kalkgehalt ist sowohl im filtrierten wie im unfiltrie
Wasser ziemlich gleich und der Gehalt des Abwassers während
Dauer des Waschens ebenfalls nur ganz geringen Schwankun
unterworfen.

Der Gehalt an Magnesia bewegt sich von 4,3 bis 15,1 im
filtrierten und von 3,51 bis 10,9 g im filtrierten Wasser. Ders
nimmt also mit der längeren Waschdauer wesentlich ab. Sehr gr
Schwankungen zwischen dem Abwasser beim beginnenden und schl
senden Waschprozesse zeigt der Gehalt an Chlor, indem die Schw
kungen beim filtrierten sowohl wie beim unfiltrierten zwischen 6
9,5 liegen.

Die in dem Wasser enthaltenen Schwefelsäuremengen sind,
dies auch beim Chlor der Fall ist, beim unfiltrierten und filtrie
Wasser nahezu gleich, nehmen aber auch im Laufe des Waschproze
ab, indem sie beim unfiltrierten von 28,5 auf 14,4 und beim filtrie
von 28,1 auf 14,1 herabgehen. Die Salpetersäure zeigt Schwankun
im unfiltrierten Wasser von 1,08 bis 0,11 und im filtrierten
1,06 bis 0,11.

Digitized by Google

		Gesamtrückstand	Glührückstand	Glühverlust	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	$KMnO_4$	Cl	NH_3	SO_3	N_2O_3	Organisch Stickstoff
1. Abwasser	Unfiltriert	515	226	289	23	21	15,1	188	95	24,65	28,5	1,080	—
	Filtriert	220	129	91	9	17	10,09	168,8	95	23,5	28,1	1,060	—
2. Abwasser	Unfiltriert	229	115	114	11	18	8,28	78,00	30,90	11,64	20,6	0,468	11,43
	Filtriert	117	76	41	3	18	6,12	39,96	30,30	10,2	20	0,396	5,95
3. Abwasser	Unfiltriert	161	94	67	6	21	7,5	73,36	22,1	8,16	20,9	0,360	—
	Filtriert	93	63	30	2	20	5,40	57,2	22,0	6,8	19,2	0,324	—
4. Abwasser	Unfiltriert	87	52	35	4	20	4,3	7,82	6,0	1,61	14,4	0,11	2,85
	Filtriert	62	44	18	2	19	3,51	2,64	6,0	1,60	14,1	0,11	1,48
Mittel	Unfiltriert	273	121,75	126,25	11	2,0	8,79	86,79	38,62	11,51	14,1	0,50	7,14
	Filtriert	123	78	45	4	18,5	6,28	67,08	38,32	10,52	20,70	0,47	3,71
1. Abwasser	Unfiltriert	318,4	136	182,4	21,6	19	9,72	138,8	58,3	14,53	20,24	0,864	12,80
	Filtriert	226,4	132,8	93,6	16	18	9,32	106,8	58,6	14,38	20,24	0,720	13,60
2. Abwasser	Unfiltriert	236	136	100	12,8	18	7,70	76,00	30	6,97	20,24	0,432	11,78
	Filtriert	193,6	135,2	58,4	8	17	5,67	56,00	29,6	6,35	18,18	0,360	6,58
3. Abwasser	Unfiltriert	115,2	88,6	26,6	2,4	18,4	5,67	19,92	9,2	0,85	14,75	0,252	3,21
	Filtriert	107,2	86,5	20,7	0,8	18,0	3,24	12,72	8,0	0,85	14,41	0,180	0,98
4. Abwasser	Unfiltriert	101,6	50,4	51,2	0	19,2	5,2	4,84	3,6	0	14,75	0,108	0
	Filtriert	64,8	48,0	16,8	0	19,2	3,64	2,34	3,0	0	14,07	0,072	0
Mittel	Unfiltriert	167,80	102,75	90,05	9,25	18,65	7,07	59,89	25,4	5,83	17,49	0,41	6,95
	Filtriert	148	100,62	47,24	6,2	18,05	5,46	44,46	24,8	5,39	16,72	0,33	5,26

Digitized by Google

Grosse Schwankungen zeigen sich ferner in dem Gehalt des wassers an Ammoniak, organischer Substanz und organischem St stoff, und zwar beträgt die Schwankung von Ammoniak im unfiltrie Wasser 24,65 bis 1,61, im filtrierten von 23,5 bis 1,6; dieje des Bedarfs an Kaliumpermanganat von 188 bis 7,82 im unfiltrie und 168,8 bis 2,64 im filtrierten Abwasser. Die Menge des org schen Stickstoffs, welche aus gleichen Mengen des Wassers 1 un 3 und 4 bestimmt wurde, schwankte im unfiltrierten Abwasser z schen 11,43 bis 2,85, im filtrierten von 5,59 bis 1,48.

Aehnlich wie die in der ersten Versuchsreihe zusammengestel Analysen verhalten sich diejenigen in der zweiten, nur ist die V unreinigung eine geringere.

Lässt man mit dem Wasser nahezu gefüllte Flaschen bei Zimm temperatur stehen, so zeigt sich schon am zweiten Tage Entwickel von Schwefelwasserstoff und Bildung von freiem Ammoniak, we beide bekanntlich Produkte des beginnenden Fäulnisprozesses s Das Wasser zeigt alsdann einen höchst widerlichen Geruch, der sel redend innerhalb einer gewissen Zeit von Tag zu Tag stärker w Was also unter anderem aus der chemischen Analyse geschlo werden muss, ist hier praktisch bewiesen.

Um nun festzustellen, welchen Einfluss das Abwasser fragli Fabrik auf die Zusammensetzung des Neckarwassers hatte, wu vier Proben des letzteren entnommen, und zwar:

1. etwa 100 Schritte oberhalb des Einflusses des Abwassers i einem Wehr;

2. etwa 90 Schritte oberhalb des Einflusses des Abwassers u dem Wehr;

3. etwa 100 Schritte unterhalb des Einflusses des Abwasser

4. etwa 200 Schritte unterhalb des Einflusses des Abwasser

Das Resultat der Untersuchung ist in einer Tabelle p. 379 zus mengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, hat eine Zunahme des Nec wassers an festen Stoffen durch den Zufluss des fraglichen Abwas nicht stattgefunden, wie überhaupt eine wesentliche Aenderung der Zusammensetzung des Neckarwassers oberhalb und unterhalb Zuflusses des Abwassers der Federnfabrik nicht zu erkennen ist.

Die tägliche Menge des Abwassers der in Rede stehenden Fa hat etwa 1300 cbm betragen. Die Entnahme der Proben im Ne geschah zu einer Zeit, in welcher sehr schmutzige Federn gewas wurden und das Abwasser hievon sich mit dem Neckarwasser mischt hatte.

Digitized by Google

		Gesamtrückstand	Glühverlust	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	$KMnO_4$	Cl	NH_3	SO_3	N_2O_5	Organischer Stickstoff
I.	Unfiltriert	206,5	68,0	12,5	19	3	57,2	6	2,97	11,6	0,720	6,08
	Filtriert	138,5	16,5	2	15	2,8	18	5,2	1,78	9,9	0,504	2,03
II.	Unfiltriert	57,5	19	2	16,5	2,8	18	3	1,36	10,6	0,324	1,74
	Filtriert	41	12,5	1,5	16	2,8	16	2,8	1,19	9,9	0,252	1,54
III.	Unfiltriert	59	15	Spuren	17,5	2,8	3,20	1,8	0,51	10,9	0,576	0,05
	Filtriert	40	14,5	Spuren	17,0	2,8	3,04	1,8	0,25	10,2	0,540	0
IV.	Unfiltriert	50	14,5	0	16,5	2,8	0,38	1,4	0	9,6	0,216	—

		Gesamtrückstand	Glühverlust	Al_2O_3 + Fe_2O_3	CaO	MgO	$KMnO_4$	Cl	NH_3	SO_3	N_2O_5	Organischer Stickstoff
1. Neckarwasser	Unfiltriert	52	39	2	16	3,24	1,80	2,8	0,085	10,9	0,324	0,185
	Filtriert	48	35	0	12	2,88	1,80	2,6	0	10,9	0,288	0,140
2. Neckarwasser	Unfiltriert	52,5	40	0,5	16	3,24	2,00	3,0	0,085	9,95	0,324	0,326
	Filtriert	50,5	40	0	16	3,24	1,96	2,6	0	9,95	0,324	0,233
3. Neckarwasser	Unfiltriert	49,5	37	0,5	15	3,06	2,18	2,9	0,85	9,26	0,400	0,233
	Filtriert	47,5	37	0	14	3,06	2,12	2,4	0,255	9,26	0,360	0,233
4. Neckarwasser	Unfiltriert	47,5	35,5	0,5	15	4,86	2,00	2,8	0,34	9,61	0,324	0,380
	Filtriert	47,0	35,5	0	15	4,68	1,80	2,8	0	9,6	0,324	0,186

Digitized by Google

In einer anderen Federnfabrik, die ganz in derselben Weise wie die in vorstehendem beschriebene arbeitete, gelangte das Abwasser nicht direkt in den Neckar, sondern musste vorher eine Naturfilteranlage durchfliessen, und handelte es sich darum, zu konstatieren, inwieweit dieselbe ihren Zweck erfüllte. Es wurden deshalb folgende Proben behufs Untersuchung entnommen, und zwar:

A. Am 26. Juni 1890.

I. Schmutziges Wasser vor der Klärung, wie es aus der Fabrik kommt.

II. Geklärtes Wasser nach 12stündigem Stehen.

III. Filtriertes Wasser, nachdem es verschiedene Schichten von Geröll und Sand durchwandert hatte.

IV. Reines Brunnenwasser, wie es in der Wäscherei verwendet wird.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist in der unteren Tabelle p. 379 zusammengestellt, und repräsentieren I, II und III ein und dasselbe Wasser in den verschiedenen Reinigungsstadien.

B. Am 30. Juli 1890.

I. Schmutziges Wasser vor der Klärung, wie es aus der Wäscherei kommt.

II. Geklärtes Wasser nach 12stündigem Stehen.

III. Filtriertes Wasser, nachdem es verschiedene Schichten von Geröll und Sand durchwandert hatte.

IV. Wasser aus einem Senkloch, nachdem es die Filteranlage und eine Erdschicht von etwa 15 m durchwandert hatte.

V. Neckarwasser, etwa 100 Schritte oberhalb des Einflusses des Abwassers.

VI. Neckarwasser, etwa 100 Schritte unterhalb des Einflusses des Abwassers.

Das Resultat der Untersuchungen dieser Proben ist in einer Tabelle p. 381 zusammengestellt, und repräsentieren I, II, III und IV ein und dasselbe Wasser in den verschiedenen Reinigungsstadien.

C. Am 10. September 1890.

I. Schmutziges Wasser vor der Klärung, wie es aus der Wäscherei kommt.

II. Filtriertes Wasser, nachdem es verschiedene Schichten von Geröll und Sand durchwandert hatte.

Digitized by Google

		Gesamt-rückstand	Glüh-rückstand	Glühverlust	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	$KMnO_4$	Cl	NH_3	SO_3	N_2O_5	Organischer Stickstoff
I.	Unfiltriert	216,5	115	10,1	5	19	4,14	41,20	12	4,42	9,6	1,08	8,54
	Filtriert	74,5	54	20,5	3	16	3,75	17,20	9,6	3,14	7,2	0,52	3,67
II.	Unfiltriert	80	50,5	29,5	5	18	3,60	21,60	6	2,72	12,6	0,64	1,33
	Filtriert	64,5	50	14,5	2	17,5	3,40	6,80	5	2,04	12,3	0,48	0,28
III.	Unfiltriert	67,5	51	16,5	2	21	3,60	3,60	3,6	1,70	12,6	0,36	0,63
	Filtriert	62,5	47	15,5	1	16	3,60	3,04	3,2	1,36	11,6	0,28	0,41
IV.	Unfiltriert	57,5	38	19,5	2	17,5	3,05	3,35	2,6	1,02	9,9	0,32	0,70
	Filtriert	50	37	13	1	17	3,05	2,15	2,2	0,51	9,6	0,24	0,14
V.	Unfiltriert	44	32	12	0,5	14,5	3,2	1,12	1,6	0	9,2	0,20	0,21
	Filtriert	43	30	13	Spuren	14,5	3,2	0,94	1,6	0	8,9	0,20	0,07
VI.	Unfiltriert	44,5	32	12,5	Spuren	14	3,4	0,94	2,0	0	8,5	0,24	0,42
	Filtriert	42	31	11	Spuren	13,5	3,4	0,76	1,4	0	8,5	0,20	0,21
I.	Unfiltriert	121	67	54	13,5	13,5	2,70	42,0	4,4	2,64	6,17	1,88	3,01
	Filtriert	82	54	28	10,5	12,5	2,52	30,0	3,0	2,13	6,05	1,48	0
II.	Unfiltriert	60	38,5	21,5	3,00	17,0	2,88	6,08	3,2	4,25	4,29	1,12	0,07
	Filtriert	52	33,0	19	2,00	14,5	2,88	5,04	2,8	3,57	3,77	0,72	0
III.	Unfiltriert	38,5	27,0	11,5	1,00	14,5	2,16	2,98	1,6	0,68	6,17	3,86	0
	Filtriert	38,5	27,0	11,5	0	14,5	2,16	1,92	1,4	0,25	5,48	3,00	0,00
IV.	Unfiltriert	37,0	27,0	10,0	0	14,0	2,34	1,26	1,2	0,25	5,14	1,48	0,14
	Filtriert	36,0	26,0	10,0	0	1,35	2,34	1,08	1,2	0,17	5,14	1,48	0
V.	Unfiltriert	37,5	25,0	12,5	0,5	13,0	2,16	0,90	1,2	0	5,15	1,88	0
	Filtriert	37,0	25,0	12,0	0	9,0	1,98	0,72	1,2	0	5,15	1,88	0
VI.	Unfiltriert	40,00	28,0	12,0	1	12,00	2,16	0,72	1,2	0	5,15	1,88	0,28
	Filtriert	34,00	25,0	9,0	0	10,00	2,16	0,44	1,2	0	5,15	1,48	0

Digitized by Google

III. Wasser aus einem Senkloch, nachdem dasselbe die Filteranlage und eine Erdschicht von etwa 15 m durchwandert hatte.

IV. Neckarwasser, etwa 100 Schritte oberhalb des Einflusses des Abwassers.

V. Neckarwasser, etwa 100 Schritte unterhalb des Einflusses des Abwassers.

VI. Neckarwasser, etwa 200 Schritte unterhalb des Einflusses des Abwassers.

Die Analysen dieser Wasserproben sind in der unteren Tabelle p. 381 zusammengestellt, und repräsentieren I, II und III ebenfalls ein und dasselbe Wasser in den verschiedenen Reinigungsstadien.

Vergleicht man die unfiltrierten Wasserproben vom 26. Juni I, II und III unter sich, so findet man, dass der Gesamtrückstand von I mit 206,5, bei II auf 59 und bei III auf 50,5 herabgeht. Dem entsprechend verhält sich auch der Glührückstand, der Glühverlust, der Gehalt an Eisen und Thonerde, der Gehalt an oxydierbaren Substanzen, Chlor, Ammoniak und organischem Stickstoff. Der Gehalt an Kalk ist in II ebenfalls niedriger als in I, hat aber in III wieder etwas zugenommen, wenn auch kaum nennenswert. Magnesia findet man, abgesehen von der kleinen Differenz zwischen I und II, immer diejenige Menge wieder, welche im Brunnenwasser enthalten ist. Es hat also eine Verunreinigung des Abwassers mit Magnesia durch die Federn nicht stattgefunden. Der Gehalt an Schwefelsäure hat auf dem Wege von I zu II abgenommen, während er auf dem Wege von II zu III nahezu gleichgeblieben ist. Salpetersäure von I auf dem Wege zu II hat ebenfalls sehr wesentlich abgenommen, um dann auf dem Wege von II zu III wieder nicht unerheblich zu steigen.

Aehnlich wie bei den unfiltrierten Wasserproben verhielten sich die einzelnen Bestandteile der filtrierten und kann man aus der Differenz die Zusammensetzung der in dem Wasser suspendiert gewesenen Stoffe kennen lernen.

Die Differenzen, welche die Proben I, II und III im filtrierten Zustande zeigen, sind allerdings wesentlich geringer als diejenigen der unfiltriert untersuchten Proben; aber immerhin zeigt sich auch hier, also in der Menge der gelösten Stoffe, eine Abnahme in den verschiedenen Reinigungsstadien. Eine Abnahme findet ferner statt beim Glührückstand und beim Glühverlust von I zu II, dagegen eine Zunahme des Glühverlustes von II zu III, ferner beim Eisen und der Thonerde, in der Menge der oxydierbaren Substanzen, im Chlorgehalt, im Gehalt an Ammoniak und organischem Stickstoff. Der Kalkgehalt

Digitized by Google

nimmt um ein Geringes zu, der Gehalt an Magnesia bleibt sich durchweg gleich, der Gehalt an Schwefelsäure bleibt sich von I zu II gleich und nimmt auch von II zu III kaum erwähnenswert zu. Bei der Salpetersäure nimmt auch hier wieder, wie bei den unfiltriert untersuchten Proben, der Gehalt von I zu II ab, von II zu III aber wieder zu und wird sogar etwas höher, als er in I war.

Ganz ähnlich, wie bei den Analysen der am 26. Juni entnommenen Proben, zeigt sich die successive Reinigung der Abwässer in der Reinigungsanlage auch bei den am 30. Juli und 10. September 1890 entnommenen, nur geht, wie die Analysen der Proben aus dem Senkloch zeigen, während das Wasser von den Geröll- und Sandschichten etwa 15 m weit durch eine natürliche Bodenschicht dringt, noch eine weitere Reinigung vor sich, wie ein Vergleich der Analysen vom 30. Juli und 10. September der aus den Sandschichten und dem Senkloch entnommenen Proben zeigt. Es muss angenommen werden, dass das Wasser, bis es in den Neckar kommt — da es noch weitere 15 m natürlichen Boden bis zum Neckarufer zu durchlaufen hat, — noch mehr von seinen verunreinigenden Stoffen verliert. Ein Vergleich der Analysen der Proben aus dem Senkloch und derjenigen aus dem Neckar zeigt nun deutlich, dass das Abwasser aus dem Senkloch von demjenigen des Neckars nur wenig verschieden ist und wenig grössere Verunreinigung aufweist, als sie das Neckarwasser bei niederem Wasserstand zeigt. Es kann also von einer Verunreinigung des Neckars durch das fragliche Abwasser wohl nicht mehr die Rede sein, was seine Bestätigung durch die Untersuchung des Neckars oberhalb und unterhalb des Zuflusses des Abwassers findet, denn die Analysen des Neckarwassers p. 379 und 381 zeigen deutlich, dass eine Zunahme weder an gelösten noch suspendierten Stoffen nach Aufnahme des gereinigten Abwassers stattfindet.

Die Reinigungsanlage erfüllt also ihren Zweck zur Genüge. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Analysen der Wässer der Fabrik 2 in derselben Weise ausgeführt worden sind wie diejenigen der Fabrik 1, und das dort von der Beschaffenheit des Abwassers u. s. w. Gesagte auch bei demjenigen der Fabrik 2 zutrifft.

Soda- und Pottaschefabriken.

Die trockenen Rückstände der Leblancschen Sodafabriken beziffern sich auf ca. 1,5 Tonne auf jede Tonne Alkali und enthalten hauptsächlich Schwefelcalcium und Aetzkalk nebst Schwefelnatrium, Thonerde, Sand, Kohle etc. Beim Aufsammeln derselben in Haufen

Digitized by Google

entwickelt sich unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit Schwefelwass
stoff oder bei starker Selbsterhitzung (mit Erglühen) schweflige Säu
Die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien verwandeln sich allmähl
in Hyposulfite und Carbonate, je nach der Dauer der Lageru
Regengüsse laugen diese Haufen allmählich aus. Nach Richte
sind die Bestandteile dieser Rückstände folgende:

Schwefel-Calcium	Schwefeleisen	Unterschwefligsaures Calcium	Schwefligsaures Calcium	Kohlensaures Calcium	Schwefelsaures Calcium	Calciu oxy (CaO
37,62	1,88	2,69	0,74	23,18	1,68	6,4

Nach längerem Lagern war die Zusammensetzung nach R. H
mann [2]):

	Wasser	Eisenoxyd + Thonerde	Schwefelsaures Calcium	Kohlensaures Calcium	Schwefelsaures Natrium	Kohlensaures Natrium	Schwefelcalcium	Sand	
	Milligramm								
1. Probe	10,00	3,400	2,441	48,143	3,800	7,205	7,205	3,001	14
2. Probe	13,04	—	51,59	18,23	5,11	—	Schwefel 7,98	—	3

Die wässerigen Abflüsse dieser Haufen sind oft die Veranlass
von Verunreinigung und Schädigungen von Wasserläufen gewes
besonders wenn das nie fehlende Arsen in grösserer Menge vorhan
war. Nach den vielen Untersuchungen von Smith [3]) enthält im Dur
schnitt:

Schwefelkies	1,649 %	Arsen
Rohe Schwefelsäure . .	1,051 „	„
Rohe Salzsäure	0,691 „	„
Rohes Natriumsulfat . .	0,029 „	„
Sodarückstände . . .	0,442 „	„

Das Abgangswasser ist gewöhnlich von milchig trüber Beschaff
heit und enthielt im Liter nach zwei Proben:

[1]) F. Fischer, Die Verwertung der Abfallstoffe 1876, p. 134.
[2]) Jahresb. f. Agrik.-Chem. 166, p. 262.
[3]) Dingl. polytechn. Journ. 1871, **201**, p. 415 und 1873, **207**, p. 141.

Digitized by Google

	1. Direkt aus dem Bassin entnommen	2. Wie es abfliesst (mit anderem Wasser verdünnt)
Calciumsulfhydrat (Calciumhydrosulfit) . .	0,063	—
Schwefelcalcium	0,327	0,101
Unterschwefligsaures Calcium (Calciumhyposulfit)	16,603	2,527
Schwefelsaures Calcium	1,756	2,516
Schwefelsaures Natrium	3,220	8,219
Schwefelsaures Magnesium	—	3,215
Chlorcalcium	28,876	20,584
Chlormangan	27,670	17,542
Chlornatrium	—	11,120
	78,515	65,824

A. Chance[1]) teilt in der ausführlichen Beschreibung seines neuen Schwefelregenerationsprozesses folgende Analysen von Sodarückständen mit, nämlich von zwei Auslaugungsrückständen der Rohsoda, die mit Verwendung des Kalkschlammes vom Kaustizieren und von zwei dergleichen mit Kalkstein hergestellten:

Bestandteile	Kalkschlamm		Kalkstein	
Kohle	6,90	3,84	8,46	7,21
Sand	1,06	0,61	1,34	0,88
Kieselsäure (gebunden) .	1,37	1,73	1,29	1,27
Thonerde	0,87	0,87	0,91	1,16
Schwefeleisen (FeS) . .	0,94	0,49	0,67	0,85
Schwefel (frei)	0,36	0,15	0,47	0,17
Schwefelcalcium	23,76	26,46	30,17	31,56
Calciumhyposulfit . . .	—	—	—	—
Calciumsulfit	Spur	—	Spur	—
Calciumcarbonat . . .	28,29	24,16	19,88	25,15
Kalkhydrat	1,43	6,33	1,22	—
Natron (Na_2O)	1,63	1,18	0,84	1,30
Magnesia	0,35	0,30	0,43	0,33
Wasser bei 100° in N getrocknet	33,34	34,69	35,01	30,50
Im Ganzen . .	100,30	100,81	100,69	100,38
Gesamt S als CaS und FeS	10,90	11,94	13,65	14,34

Die Ausbreitung des Verfahrens von Chance wird zur Verbesserung der Abflüsse erheblich beitragen. In Deutschland kommen nach F. Fischer[2]) Verunreinigungen der Flüsse durch Sodarückstände kaum noch vor, da letztere aufgearbeitet werden.

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1888, p. 162.

[2]) Das Wasser 1891, p. 141.

Digitized by Google

Die bei Anwendung dieses Verfahrens resultierenden Abwäss sind fast ganz unschädlich; sie enthielten im Liter:

Bestandteile	16. Jan. mg	10. Febr. mg	13. Febr. mg	27. Fe mg
Alkalinität als Na_2O (im $HNaCO_3$) . .	6635,7	6804,3	7808,6	8614,
Carbonate von Ca und Mg als $CaCO_3$	1504,3	1775,7	1445,7	2160,
Gesamt S	1108,6	370,0	215,0	512,
S als SO_3	—	14,3	10,7	Spur
S als Hyposulfit	230,0	183,4	51,4	204,
S als Sulfuret	Null	Null	Null	Null
Kieselsäure	—	—	80,0	75,
Al_2O_3 und Fe_2O_3	—	—	Spur	Spur

Die Rückstände der nach Leblanc arbeitenden Pottaschefabrik unterscheiden sich nur dadurch, dass sie etwas Kali statt Natr enthalten.

Die Abwässer aus den Ammoniaksodafabriken enthalten na Jurisch [1]) wechselnde Mengen von Chlornatrium, Chlorcalcium, Aet kalk. Die Nachteile des Aetzkalkes, Chlorcalciums, Schwefelwasse stoffs u. s. w. für die Fischzucht hat C. Weigelt hinlänglich erwiesen Ueber die Wirkung des Chlorcalciums auf Ackerboden und Vegetati haben ausführliche Versuche J. Königs [3]) ergeben, dass dasselbe a die Dauer nicht zuträglich ist, da es lösend auf wertvolle Bode bestandteile einwirkt. Wässer mit 1 g $CaCl_2$ im Liter sollen dah für Berieselungszwecke ungeeignet sein.

In gewerblicher Hinsicht kommt die Bildung harter Seifen Betracht, wenn kalkhaltiges Wasser zur Wäscherei verwendet wi Die Unerwünschtheit des Kalkes in Dampfkesselspeisewasser beda keiner Erörterung.

Wie Abgangwasser die Zusammensetzung eines Flusswasse zu verändern im stande ist, zeigt L. Grandeau an folgenden An lysen des Wassers der Seille vor und nach Aufnahme des Abgang wassers, wobei bemerkt werden muss, dass das Wasser der Seille eine seits wegen der natürlichen salzreichen Beschaffenheit des umliegend Terrains und dann auch wegen Aufnahme des Abgangswassers ein Saline an sich sehr kochsalz- resp. salzreich ist. L. Grandeau fa pro 1 l:

[1]) Verunreinigung der Gewässer 1890, p. 23.
[2]) Arch. f. Hyg. 1885, 3, p. 39; J. König, p. 226, 331.
[3]) Die Verunreinigung der Gewässer 1887, p. 402 bis 414.

Digitized by Google

	Wasser der Seille vor Aufnahme des vorstehenden Abgangswassers	Wasser der Seille nach Aufnahme des vorstehenden Abgangswassers	Differenz
	g	g	g
Kieselsäure	0,0305	0,0309	+ 0,0004
Thonerde + Eisenoxyd	0,0275	0,0480	+ 0,0205
Kohlensaures Calcium	0,3027	0,1939	− 0,1088
Schwefelsaures Calcium	0,1990	0,4520	+ 0,2530
Kohlensaures Magnesium	0,0200	0,0125	− 0,0075
Schwefelsaures Magnesium	0,2040	0,0305	− 0,1735
Chlornatrium	2,2160	3,3800	+ 1,1640
Manganoxyd	0,0065	0,0217	+ 0,0152
Schwefelsaures Natrium	0,0175	0,0315	+ 0,0140
Organische Stoffe	0,3000	0,3020	+ 0,0020
Schwefelcalcium	0	0,0027	+ 0,0027
Calciumhyposulfit	0	0,1130	+ 0,1130
	3,3237	4,6187	

Schwefelcalcium und -natrium resp. die daraus entstandenen Hyposulfite wirken nachteilig auf Keimung und Wachstum[1]). L. Grandeau hat schon 1870 in gleicher Weise wie Weigelt (l. c.) die Schädlichkeit der hier in Betracht kommenden Bestandteile für Fische nachgewiesen, indem er Abwasser einer Soda- und Chlorkalkfabrik direkt oder nach dem Verdünnen verwendete oder reinem Wasser die als giftig anzusehenden Stoffe (Schwefelcalcium, Calciumhyposulfit, Manganchlorür etc.) zusetzte.

Die Versuche wurden mit Schleien angestellt und führten zu folgenden Schlüssen:

Wenn die Menge des Schwefelcalciums 0,016 bis 0,039 g pro Liter nicht übersteigt und das Wasser sich hinreichend schnell erneuert, so werden die Fische vorübergehend scheintot, erholen sich aber wieder. Mehr davon tötet das Tier in kurzer Zeit. Calciumhyposulfit verursacht selbst in grossen Dosen nur vorübergehendes Uebelbefinden der Fische, ist also nicht giftig. Manganchlorür erscheint weniger giftig als Chlornatrium und Chlorcalcium, ist aber in grösseren Mengen gefährlich für Fische.

Reinigung.

Eine Unschädlichmachung dieser Abgänge und Abflüsse durch ein sogenanntes Reinigungsverfahren ist wohl nie versucht worden,

[1]) J. König, p. 481.

Digitized by Google

sondern man hat bald den Wert des in ihnen enthaltenen Sch
erkannt und diesen wieder zu gewinnen gesucht zum Vorteile d
dustrie und der Flüsse.

Es sind nach König hauptsächlich drei Methoden im Geb
die sämtlich auf Oxydation durch die Luft und Darstellung lös
Polysulfurete, Hyposulfite und Sulfite des Kalkes oder Natron
ruhen. Als letztes Abfallprodukt erhält man Chlorcalciumlösung

1. W. P. Hoffmann laugt die oxydierten Rückstände au
fügt saure Manganlösung hinzu, welche Salzsäure, Chlor und
chlorid enthält. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff wird durc
Holzfeuerung geleitet, dadurch zu Schwefligsäure oxydiert und
weiterhin in andere Laugen eingeleitet, um die Polysulfide in
sulfite zu verwandeln. Der Kalk wird mit Glaubersalz ausgefällt
Manganlösung wird anderweitig verwertet.

2. M. Schaffner behandelt die aus den oxydierten Rückst
gewonnenen Laugen mit Salzsäure, erhält zunächst Schwefelwasse
dann aus dem Hyposulfite Schwefligsäure, leitet diese in andere
gen, wie Hoffmann, erhält Hyposulfite und Schwefelabsche
setzt wiederum Salzsäure zu und so fort in infinitum.

3. Mond befördert die Oxydation der Laugen durch Einp
von Luft und fällt dann ebenfalls mit Salzsäure aus.

Neuere patentierte Verfahren sind folgende:

1. H. Bornträger. Darstellung von arsen- und sele
Schwefelsäure aus Sodarückständen. Diese werden unter Druck
gelaugt und mit gemahlenen Kiesabbränden versetzt, wobei Sch
eisen entsteht, welches in Kiesöfen abgeröstet wird und wied
neuen Fällungen dient [1]).

2. Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Gewi
von Schwefelnatrium. Frischer Sodaschlamm wird mit einer
sprechenden Menge Sulfat und wenig Wasser einem Dampfdruc
5 Atm. ausgesetzt. Es entstehen Gips und Schwefelnatrium [2]).

3. C. Opl. Gewinnung von Schwefel. Einleiten von Sch
wasserstoff in die breiförmige Masse. Die vom kohlensauren
getrennte Lauge besteht aus Sulfhydrat und wird auf Schwefel,
sulfit etc. verarbeitet [3]).

4. Weldon. Gewinnnng von Schwefel. Die Rückstände v

---

[1]) D.R.P. Nr. 15757, 1881.
[2]) D.R.P. Nr. 20947, 1882.
[3]) D.R.P. Nr. 23142, 1882.

Digitized by Google

Wasser unter Druck erhitzt, wobei angeblich folgende Reaktion ritt:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2.$$

Das Sulfhydrat wird mittels Luft oxydiert und durch Salzsäure Schwefel abgeschieden [1]).

5. J. Maclear. Gewinnung von Schwefel. Zersetzung der mit sser verrührten Rückstände unter Druck und Wärme mittels Kohlen- e. Es entsteht Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff. Dieses l mit schwefliger Säure behandelt [2]).

6. H. Grouven. Gewinnung von Schwefel. Die Rückstände den mit etwa 10 % Sägemehl, Torf, Moos, Lohe etc. vermischt kleine Röhren daraus geformt, welche, in Retorten mit überhitztem pfe behandelt, Schwefel abgeben [3]).

7. J. Wyckliffe-Kynaston. Darstellung von Schwefel und iumsulfit. Die Rückstände werden mit Chlormagnesium erhitzt:

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O = H_2S + CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

H_2S wird ab-, SO_2 der Lösung zugeleitet:

$$CaCl_2 + Mg(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + MgCl_2 + H_2O.$$

Das Sulfit wird abfiltriert und zur Hälfte mit Wasser angerührt. oben gewonnene Schwefelwasserstoff wird hineingeleitet und gleich- g Salzsäure zugesetzt.

$$CaSO_3 + 2H_2S + 2HCl = CaCl_2 + 3S + 3H_2O.$$

Die andere Hälfte Sulfit wird auf Bisulfit verarbeitet [4]).

Die Abwässer des Ammoniaksodaprozesses lassen sich nach Schreib [5]) in der Regel noch nicht gewinnbringend verwerten. Darstellung von Cl und HCl aus dem Chlorcalcium derselben de zur Ueberproduktion führen. Dagegen wäre die Verwendung festen Chlorcalciums als Kälteerzeugungsmittel in Erwägung zu en. Dasselbe könnte dem Eise Konkurrenz machen.

Chlorkalkfabriken und Bleichereien.

Bei der Chlorkalkfabrikation werden grosse Mengen Flüssigkeit onnen, die durchschnittlich folgende prozentuale Zusammensetzung en:

[1]) Engl. P. Nr. 100, 1883.
[2]) Engl. P. Nr. 5545, 1882.
[3]) D.R.P. Nr. 29848, 1884.
[4]) D.R.P. Nr. 34825, 1885.
[5]) Chem. Zeit. 1895, p. 1181.

Digitized by Google

$MnCl_2$	Fe_2Cl_6	$BaCl_2$	Cl	HCl	H_2O
22,00	5,50	1,06	0,09	6,80	64,55

nebst $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, Al_2C_6 [1]). Ferner wurden 0,15 g im Liter gefunden.

In England soll etwa die Hälfte der gesamten produzierten S säure auf diese Weise verloren gehen und werden Bäche und Ka so stark sauer, dass Schleusen etc. ganz aus Holz gefertigt wer müssen. Die Schädlichkeit dieser Abwässer ist zweifellos; Versu darüber mit Fischen sind mehrfach angestellt (s. J. König, p. 496

Zur Unschädlichmachung dieser Abgänge ist empfohlen, diese mit Kalk zu versetzen und an der Luft oxydieren zu lassen.

Arrot und Sussex fällen mit Kreide, schmelzen den Nie schlag mit Soda und scheiden aus der Lösung das MnO_2 durch ab oder dampfen ein und glühen.

Vielfach wird das Regenerationsverfahren von A. W. Hoffm angewendet; die Laugen werden mit Sodarückständen gefällt und Niederschlag mit Salpeter oxydiert.

Ausserdem dienen die Laugen zur Desinfektion, zum Reinigen Leuchtgas, Konservierung des Holzes, zur Darstellung von Farben, Extraktion des Kupfers aus Abbränden etc.

Bleichereien.

Dieselben gebrauchen grosse Mengen von Chlorkalk, welcher der Faser mit Säure zersetzt wird. Das Abflusswasser einer sol Anstalt enthielt nach König (p. 500) im Liter:

Suspendierte Stoffe .	3036,4 mg	
darin $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . .	118,0 „	
MgO	1489,2 „	
Gelöste Stoffe	4615,2 „	
darin CaO	2510,0 „	
SO_3	27,1 „	
Cl	1553,0 „	= 3130,0 $CaOCl_2$.

Das Wasser war milchig-trübe und schwach alkalisch. Die bleichten Stoffe werden zur Entfernung der Säure mit Na_2CO_3 NaOH behandelt; die Waschwässer enthalten demnach Na_2SO_4 NaCl. In einem Liter war nach H. Heck [2]):

---

[1]) F. Fischer, Verwertung der städt. und Industrieabfallstoffe, 1875

[2]) König, p. 500.

Digitized by Google

bdampfrückstand . .	620,2 mg	Na_2SO_4	363,1 mg
ett	28,4 „	$CaSO_4$	96,2 „
arin freie Fettsäure .	14,6 „	NaCl	48,5 „

Als direkt schädlich kann nur das erstere Wasser wegen seines Gehaltes gelten, während das zweite nur als unbrauchbar zu bechten ist.

Die Abgänge der Laugen und des Säurebades werden zweckssig vereinigt, wodurch grösstenteils Neutralisation eintritt, event. noch Kalk zuzusetzen. Bevor man das Gemisch abfliessen lässt, es am besten einige Zeit in Bassins stehen, um das Cl möglichst lge Selbstzersetzung des $CaOCl_2$ zu entfernen und den Niederschlag etzen zu lassen. In Lösung würde dann nur noch $CaSO_4$, Na_2SO_4 $CaCl_2$ sein. $CaCl_2$-Lösungen von mässiger Konzentration sind nicht zifisch pflanzengiftig; NaCl scheint schädlicher zu sein; dagegen ften Lösungen, die über 0,5 g im Liter enthalten, mit der Zeit hteilig wirken. Für viele gewerbliche Zwecke, Wäschereien, Dampfselspeisung, Diffusion in Zuckerfabriken, ist der Kalkgehalt sehr hteilig (J. König).

fluss einiger in Abwässern vorkommender Chemikalien auf Fische.

Die umfassendsten Versuche über die Wirkung verschiedener ffe auf Fische wurden von C. Weigelt[1]) ausgeführt. F. Fischer[2]) einen sehr übersichtlichen Auszug der von jenem erhaltenen Reate in folgender Tabelle. Beachtenswert ist, dass bei 20 bis 25° ssertemperatur die verschiedenen Stoffe viel schädlicher auf die che einwirken als bei 4 bis 6°. Zu berücksichtigen ist ferner, dass Forelle im allgemeinen empfindlicher ist als die Mehrzahl der ssfische.

as Wasser enthält im Liter	Fischart	Verhalten des Fisches
x: 0,07 g H_2CaO_2	Forelle	Nach 26 Minuten tot
0,03 g „	—	Nach 44 Minuten heftig erregt
a: 3 g $Na_2CO_3 . 10 H_2O$	—	Nach 5 Minuten Seitenlage
1 g „	—	Nach 3 Minuten unruhig
1 g „	Schleie	In 14 Stunden keine Wirkung

[1]) Arch. d. Hyg. 1885, p. 39.

[2]) Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung, 1891.

Digitized by Google

Das Wasser enthält im Liter	Fischart	Verhalten des Fisches
Schwefelnatrium: 0,1 g Na_2S	Schleie	Bei 6°: nach 1 Stunde luftsc pend, nach 9¾ Stunden S lage
„ „	—	Bei 20°: nach 8 Minuten schnappend, nach 1 Stund tenlage, stirbt
Chlorkalk: 0,0005 g	Forelle	Nach 3 Stunden tot
Salzsäure: 0,1 g HCl	—	Sofort Wirkung, nach 4 Mi Seitenlage
Schwefelsäure: 0,1 g H_2SO_4	—	Sofort Seitenlage; Schleie: Wirkung
0,03 g „	—	Gleich unruhig
Schwefligsäure: 0,0005 g	—	Nach 3 Minuten Seitenlage
Schwefelwasserstoff: 10 mg	—	In 5 Minuten Rückenlage
Ammoniak: 50 mg	—	Tot nach 47 Minuten
Arsensäure: 1 g $Na_2AsO_4 . 12 H_2O$	—	Stirbt nach 2 Stunden
0,1 g „	—	Nach 4 Stunden heftige Wi
Quecksilberchlorid: 0,05 g H_3Cl_2	—	Nach 29 Minuten Rücke 54 Minuten tot
Kaliumchromat: 0,2 g $K_2Cr_2O_7$	—	Nach 46 Minuten Wirkung
Chromalaun: 1 g $Al_2Cr(SO_4)_4 . 24 H_2O$	—	Nach 5 Minuten Seitenlage
Ammoniakalaun: 1 g	—	Sofort Wirkung
Kalialaun, kryst: 1 g	—	Nach 10 Minuten Seite 3 Stunden tot
1 g	Schleie	Nach 15 Stunden keine Wi
0,1 g	Forelle	Nach 15 Stunden tot
Chlorcalcium: 10 g $CaCl_2$	Schleie	Bald unruhig, stirbt nach Stunden
1 g „	Forelle	Nach 2 Stunden Wirkung
Chlornatrium: 10 g NaCl	—	Nach 2 Stunden schwache Wi
Eisenvitriol: 0,1 g $FeSO_4 . 7 H_2O$	Saibling	Nach 2 Stunden, Lachs nac Stunden, Forelle nach 5 den tot
0,05 g „	Forelle	Nach 16 Stunden keine Wi
Eisenchlorid: 1 g Fe_2Cl_6	—	Nach 3 Minuten Seitenlage
Manganchlorür: 1 g $MnCl_2$	—	Gleich unruhig
Cyankalium: 0,005 g KCy	Schleie	Nach 73 Minuten heftige Wi
Rhodanammon: 0,1 g	Forelle	Nach 1 Stunde keine Wirk
Carbolsäure: 0,05 g	Schleie	Nach 3 Minuten Wirkung, nach 1 Stunde
0,005 g	Forelle	Nach 15 Minuten unruhig
Seife: 1 g (unfiltriert)	Schleie	Nach 1½ Stunden tot, Forell
1 g (filtriert)	—	Keine Wirkung

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

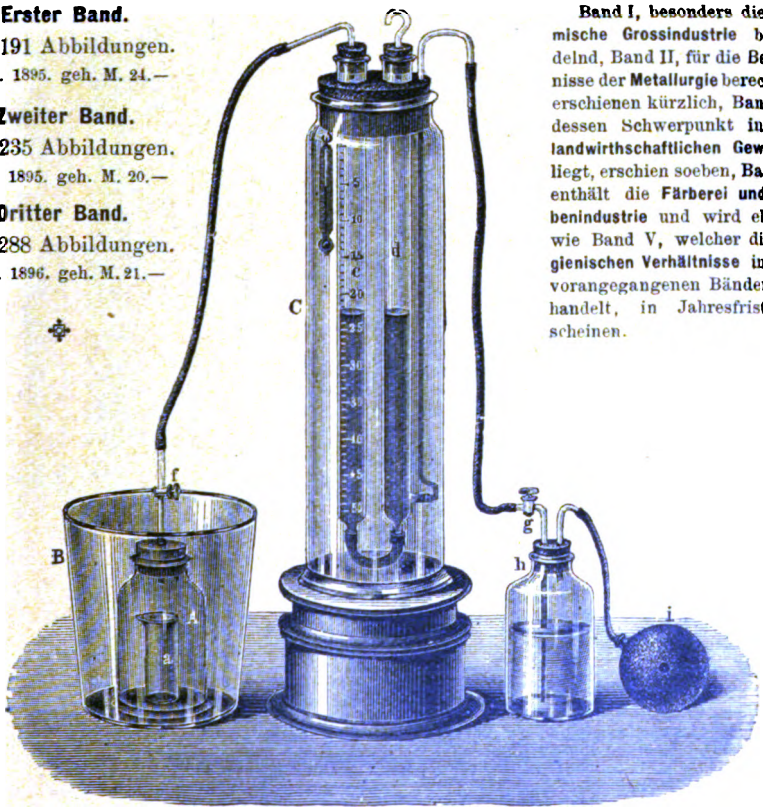
Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Erster Band.
Mit 191 Abbildungen.
gr. 8. 1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.
Mit 235 Abbildungen.
gr. 8. 1895. geh. M. 20.—

Dritter Band.
Mit 288 Abbildungen.
gr. 8. 1896. geh. M. 21.—

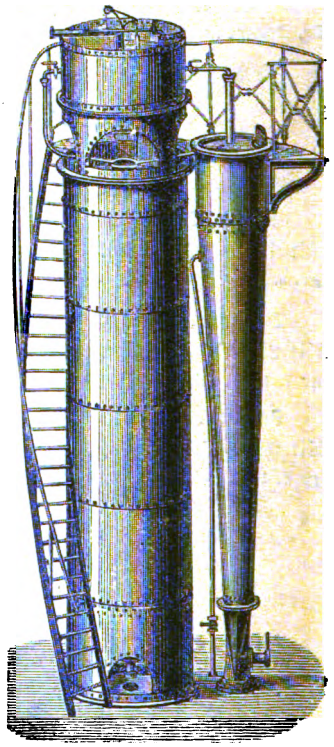


Band I, besonders die **chemische Grossindustrie** behandelnd, Band II, für die **Bedürfnisse der Metallurgie** berechnet, erschienen kürzlich, Band III, dessen Schwerpunkt **in den landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, erschien soeben, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie** und wird ebenso wie Band V, welcher die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen Bänden behandelt, in Jahresfrist erscheinen.

Die **„Chemiker-Zeitung" 1895 Nr. 40** äussert sich über Band I wie folgt: Das vorliegende **Handbuch nimmt eine Mittelstellung** ein zwischen den kleineren Lehrbuchern und den grosseren **vielbändigen Werken** der chemischen Technologie und soll demgemäss sowohl vorgeschrittenen **Studirenden, als auch dem Praktiker** zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. Der Herausgeber ist in diesem Werke im Allgemeinen von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er **in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie"** eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel **eine möglichst selbstständige**, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Digitized by Google

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fachmännern, die zum grossen Theile in der Praxis stehen, war es möglich, ein wirklich praktisches Werk zu schaffen. Wenn auch nicht alle Capitel unter einander gleichwerthig sind, denn der eine der Mitarbeiter hat sich einer grösseren Ausführlichkeit befleissigt, als der andere, so ist doch in dem Handbuche, dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk von unverkennbar praktischem Werthe dargeboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen wird. Die einzelnen Gegenstände sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige geschichtliche Notizen gegeben werden, hierauf folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über ihr Vorkommen und die Methoden zu deren Untersuchung. Die technischen Operationen, die Apparate, besondere Vorsichtsmassregeln finden eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bildlich dargestellt, die Eigenschaften der Producte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind im Allgemeinen ausführlich beschrieben, auch sind die wirthschaftlichen, sowie die statistischen Verhältnisse der einzelnen Industriezweige nach Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue werthvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesammtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.



Die **„Chemiker-Zeitung" 1895, Nr. 61**, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie" haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capitel findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesammtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesammtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirthschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermaassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbändige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik, welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capitel sind geschichtliche Notizen über die Entwickelung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirthschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen.

Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1895.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band.* * *9. u. 10. Heft.

Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe

von

Dr. L. Grünhut.

MIT 8 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. Preis 2 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor D
Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victo
Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** vo
Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** vo
Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.-

„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanr
Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.-

„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. M
14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** vo
Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Soeben erschien:

HANDBUCH
der
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausni

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Dritter Band:

Fette und Oele. — Schmiermittel. — Seifen. — Fettsäuren. — Glycerin. — Aetherisch Oele. — Harze und Balsame. — Holz. — Papier. — Kohlehydrate. Stärke. — Dextrin. Brot. — Stärkezucker und Stärkesyrup. — Rohrzucker. — Spiritus. — Essig. — Bier. — Wei

Mit 288 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1896. geh. Preis 21 Mark.

Digitized by Google

Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe.

Von

Dr. L. Grünhut.

Mit 8 Abbildungen.

Jede technische Darstellungsmethode von Alkohol und alkoholi-
n Getränken greift auf den Vorgang der Gärung zurück, da andere
e, die etwa zu einer synthetischen Gewinnungsmethode des Aethyl-
hols führen können, sich bisher technisch als ungangbar oder
hnend erwiesen haben. So alt nun die Praxis der Gärungs-
erbe ist — verstanden doch schon die alten Aegypter die Bier-
erei und fast alle Kulturvölker des Altertums die Weinbereitung;
Destillation des Weinsprits wird im 8. Jahrhundert beschrieben,
die Kornbrennerei und Kartoffelbrennerei ist seit etwa 300 Jahren
emein im Betriebe — so alt also diese Praxis ist, so jung sind
rerseits unsere näheren Kenntnisse von der Natur des Organis-
, der durch seine Lebensthätigkeit alle die hier in Betracht kom-
den Erscheinungen auslöst: von der Hefe. Zwar kannte man sie
st als einen Schlamm, der sich während des Verlaufs und nament-
nach Beendigung der Gärung abschied, zwar hatte Leuwenhoek
Jahre 1680 die sphärische Gestalt der einzelnen Hefeteilchen mit
e des Mikroskops nachgewiesen; aber erst Cagniard de la Tour
35) und — unabhängig von diesem — Theodor Schwann (1837)
ng der strenge Nachweis für das, was vor ihnen Erxleben (1818),
ich ohne Beibringung von Beweisen, behauptet hatte, nämlich dass
Hefe ein Organismus sei und dass ihre Gegenwart die Voraus-
ung der Gärung bilde. Beide bezeichnen, gestützt auf allerdings

Digitized by Google

unzureichende Gründe, die Hefe als eine Pflanze. Es ist kaum n
an dieser Stelle auf die bekannte Gegnerschaft Liebigs gegen
so gewonnenen Ergebnisse hinzuweisen, seiner mechanischen Gär
theorie zu gedenken, die er denselben gegenüberstellte und an d
mit eiserner Zähigkeit festhielt, und es darf als allgemein bek
vorausgesetzt werden, dass es erst der glänzenden Arbeiten L
Pasteurs bedurfte, um dem von Cagniard de la Tour
Schwann gewonnenen Standpunkt allgemeine Anerkennung zu
schaffen.

Unser Wissen von der Alkoholgärung ist durch Paste
Arbeiten nur bis zu einem gewissen Grade zum Abschluss geb
worden. Wohl sind wir seitdem des untrennbaren Zusammenh
zwischen dem organischen Leben der Hefe einerseits und dem Z
des Zuckers in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernstein
andererseits unbedingt sicher, was aber in jenen Arbeiten noch
ständig fehlte, das war jede nähere Kenntnis vom morphologi
Bau der Hefe, von ihrer Fruktifikation, davon, ob sie eine einzig
darstellt oder ob sie als Gattung anzusehen ist, die in eine grö
Anzahl von Arten, Unterarten und Rassen zerfällt. Es rührt
daher, dass viele Methoden zur Untersuchung der morphologi
Verhältnisse von Mikroorganismen erst in der allerjüngsten Zeit
gearbeitet worden sind. Deshalb hat die Forschung früherer Ta
Beziehung auf die Hefe fast ausschliesslich physiologische F
bearbeitet, neben den eigentlichen Gärungserscheinungen die chem
Zusammensetzung der Hefe, das Nährstoffbedürfnis derselben un
Temperaturverhältnisse untersucht, unter denen sie am besten ge
bezw. unter denen ihr Leben erlischt. So wichtig diese Untersuchu
für die Praxis der Gärungsgewerbe auch geworden sind, so stehe
doch mit dem hier zu behandelnden Thema in einem viel zu
fernten Zusammenhang, als dass sie an dieser Stelle besprochen w
könnten; man findet sie auch in den meisten ausführlicheren H
büchern näher zusammengestellt. Mit Rücksicht auf die mor
logischen Verhältnisse dürfen wir vielleicht behaupten, dass
vor nicht allzu ferner Zeit überhaupt nicht in der Lage war,
strenge Definition des Begriffes „Hefe“ im botanischen Sinne zu g
Man hat lange Zeit jedweden Mikroorganismus, der Alkoholgä
hervorruft, mit der Bierhefe für identisch gehalten. Das war,
wir heute wissen, ein Irrtum, der aber um so verzeihlicher ersch
als fast alle Alkoholgärungserreger bei der direkten Betrach
unter dem Mikroskop denselben Anblick gewähren.

Digitized by Google

Es ist vielleicht angebracht, dass wir uns kurz diesen Anblick ins Gedächtnis zurückrufen. Verrühren wir eine Spur Bierhefe auf einem Objektträger in einem Tropfen Wasser, bringen ein Deckglas darauf und betrachten das Präparat bei etwa 400facher Vergrösserung unter dem Mikroskop, so gewahren wir ein Konglomerat rundlicher bis eiförmiger Zellen, deren längster Durchmesser 8 bis 9 Mikromillimeter [1]) beträgt. Sie sind von einer Membran umschlossen, die jedoch nicht direkt als solche gesehen werden kann. Je nach dem Alter der Zellen stellt ihr Inneres eine klare und homogene Plasmamasse dar, oder es ist durchsetzt von safterfüllten Hohlräumen („Vakuolen"), Fetttröpfchen, und das Plasma ist körnig differenziert. Ein Zellkern kann nicht ohne weiteres, sondern nur nach Anwendung besonderer Färbungsverfahren nachgewiesen werden. Noch haben wir aber das Charakteristische nicht erwähnt. Wir gewahren, dass einzelne der in unserem Präparate befindlichen Hefezellen entweder am Scheitel ihrer Längserstreckung oder seitlich kleine bruchsackartige Ausstülpungen zeigen, dass bei anderen diese Ausstülpungen relativ beträchtliche Grösse erlangt und sich bei noch anderen durch eine Querwand gegen die ursprüngliche Zelle abgeschnürt haben. Die einzelnen Bilder der Ausstülpung und Abschnürung der Hefezellen, die wir hier nebeneinander beobachten konnten, stellen nichts weiter dar als verschiedene aufeinander folgende Stadien des Prozesses der vegetativen Vermehrung: die Abschnürungen sind Tochterzellen, die sich alsbald völlig von den Mutterzellen loslösen, um als selbständige Individuen ein Leben für sich zu führen.

Wir müssen uns jetzt des Unterschiedes zwischen der sogenannten Untergärung und Obergärung erinnern. Wir kennen zwei verschiedene Formen der Alkoholgärung, speziell der Biergärung, von denen die eine bei relativ niedrigen Temperaturen (+ 4 bis 10°), die andere bei höheren (+ 15 bis 25°) verläuft. Im letzteren Falle ist der ganze Fortgang des Gärungsprozesses ein viel schnellerer als im ersten Falle, und die Hefe sammelt sich am Schlusse der Gärung vorwiegend auf der Oberfläche der gegorenen Flüssigkeit an: wir sprechen von Obergärung. Im ersterwähnten Falle finden wir sie dagegen hauptsächlich als Geläger am Boden des Gärbottichs abgeschieden: wir reden daher von Untergärung. Das, was wir vorhin unter dem Mikroskop gesehen haben, war das typische Bild der gewöhnlichen Untergärungshefe: die Tochterzellen lösen sich grössten-

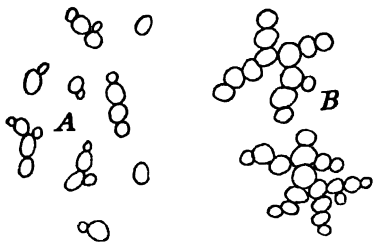
[1]) 1 Mikromillimeter = 0,001 mm = μ.

Digitized by Google

teils von den Mutterzellen los, und wir haben vorwiegend einen Komplex einzelner Individuen vor uns. Anders bei der Obergärung. Hier bleibt der Verband der Zellen in viel reichlicherem Masse gewahrt, die Tochterzellen lassen bereits wieder neue aus sich hervorsprossen, ehe sie sich von den Mutterzellen trennen; auch diese neuen Sprossen bilden Ausstülpungen, und so geht es fort, bis ein reich verzweigtes Netzwerk perlschnurartig aussehender Fäden sich gebildet hat (vergl. Fig. 1).

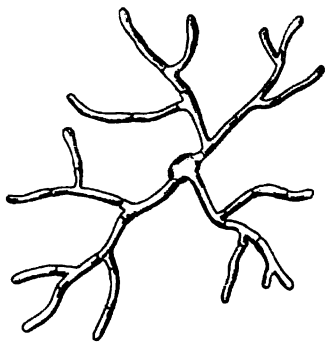
Dieses Bild der Oberhefe erinnert uns deutlich an das eines Pilzmyceliums. Man unterscheidet ganz allgemein bei den Pilzen vegetative und fruktifikative Organe; erstere dienen der Aufgabe, Nährstoffe aufzunehmen, letztere der Artvermehrung. Die vegetativen Organe sind fast durchweg in Gestalt eines entweder flächenförmig ausgebreiteten oder sphärisch aggregierten Systems vielfach verästelter Fäden ausgebildet, die radial von einem Zentrum aus-

Fig. 1.



Sprossende Bierhefe (1 : 300).
Nach Pasteur.
A. Unterhefe. — B. Oberhefe.

Fig. 2.



Typisches Pilzmycelium (1 : 200).
Nach W. Zopf.

strahlen. Ein solches System nennt man Mycelium; es besteht entweder aus einer einzigen Zelle oder es ist vielzellig. Im letzteren Falle ist die typische Bildungsweise die, dass die Zellvermehrung durch Teilung erfolgt, derart, dass sich die letzten Zellen eines jeden Astes fadenförmig verlängern, worauf sich in ihrem Inneren quer auf die Längsrichtung eine Scheidewand bildet, so dass aus der ehemaligen Endzelle nunmehr zwei geworden sind: eine Binnenzelle und eine neue End- oder Scheitelzelle (vergl. Fig. 2). Erstere vermag sich zu verästeln, letztere teilt sich in der beschriebenen Weise von neuem durch Scheidewandbildung. Das Wachstum beruht daher auf einer stetigen Verlängerung und Querteilung der jedesmaligen Scheitel-

Digitized by Google

zellen; man spricht deshalb von Scheitelwachstum oder Spitzenwachstum [1]).

Wenn wir oben die Erscheinungsform der Oberhefe mit einem Mycelium verglichen, so müssen wir jetzt bereits einen Unterschied gegen die soeben geschilderte typische Form feststellen. Das Wachstum bei der Hefe geschieht nicht durch Querteilung, bei der eine Mutterzelle glatt in zwei Tochterzellen zerfällt, sondern indem aus einer Mutterzelle — die intakt bestehen bleibt — eine Tochterzelle sich ausstülpt. Eine solche Form des Wachstums, bezw. der Zellvermehrung, nennt man „Sprossung", und bezeichnet demzufolge Mycelien, wie die der Hefe, als „Sprossmycelien". Der Umstand, dass diese Sprossmycelien nur bei der Oberhefe einen gewissen — und auch da nicht allzu dauerhaften — Zusammenhang besitzen, bei der Unterhefe dagegen ziemlich rasch in die einzelnen Zellen zerfallen, kann einen prinzipiellen Unterschied nicht ausmachen. Dagegen besteht ein praktischer Unterschied gegen jene Pilze, die den Zusammenhang ihres Myceliums dauernd wahren, insofern, als bei der Hefe eben wegen des Zerfalls die Zellvermehrung nicht ein Wachstum des vegetativen Organs bedeutet, sondern vielmehr eine Vermehrung von im vegetativen Zustande befindlichen Einzelzellen. Einen solchen Vorgang nennt man vegetative Vermehrung; das Wesentliche derselben ist, dass neue Individuen entstehen, ohne dass Fruktifikationsorgane in Thätigkeit getreten sind. Die Bildung von Sprossmycelien und die vegetative Vermehrung durch Sprossen sind charakteristisch für die Hefe.

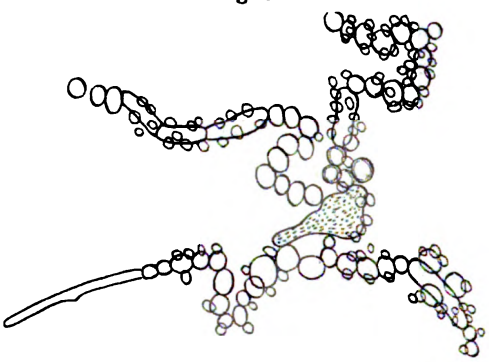
Diese charakteristische Eigenschaft kommt jedoch nicht der Hefe ausschliesslich zu, sondern sie teilt sie mit gewissen Entwickelungsformen anderer Pilze, die in diesem Zustande sehr häufig zugleich die Fähigkeit erlangt haben, zuckerhaltige Lösungen in alkoholische Gärung überzuführen. Die ersten derartigen Beobachtungen hat Bail 1857 am Kopfschimmel (Mucor racemosus) angestellt. Mucor wächst zumeist auf Mist oder Speiseresten und bildet unter diesen Lebensbedingungen ein flächenförmig ausgebreitetes, stark verästeltes einzelliges, typisches Mycelium. Senkrecht zur Ebene des letzteren erheben sich aus demselben dicke, unverzweigte Fruchtträger, die an ihren Enden je ein kugeliges Haufwerk von Fortpflanzungszellen — sogenannten Sporen — tragen. Gelangt eine solche Spore an dem

[1]) W. Zopf, Die Pilze. In A. Schenks Handbuch der Botanik 4, p. 273. Breslau 1890.

Digitized by Google

gewöhnlichen Aufenthaltsort des Mutterpilzes zum Auskeimen, so e
wickelt sich aus ihr wieder ein Mycelium mit Fruchtträgern u. s.
Anders wenn die Sporen des Mucor racemosus in Zuckerlösung unt
getaucht zur Entwickelung gebracht werden. Dann sprossen aus ih
neue kugelartige Zellen aus, die entweder ihren Zusammenhang
haltend ein Sprossmycelium bilden, oder voneinander losgelöst
Dasein als selbständige Individuen führen. Diese Form des Mu
leitet in ihrem Substrate Alkoholgärung ein; sie wird als Kugelh
bezeichnet. Aber nicht nur die Sporen erfahren diese typische V
änderung. Erhält man ein Stück des Myceliums in Zuckerlösu

Fig. 3.



Gemmenmycelium von Mucor racemosus (1 : 90).
Nach W. Zopf.

untergetaucht, so tritt in dem bisher einzelligen verästelten Komp
zunächst reiche Querwandbildung auf; die einzelnen so entstande
Glieder schwellen hierauf tonnenförmig an und schnüren sich an
Querwänden gegeneinander ab, wobei sie zuweilen ihren Zusamm
hang völlig verlieren. Brefeld bezeichnet die so deformierten Glie
als „Gemmen"; die ganze Ausbildungsweise erinnert in ihrem A
sehen sehr stark an ein Sprossmycelium und zwar um so mehr,
früher oder später die Gemmen wirkliche Sprossen treiben und so
Kugelhefebildung eintritt (vergl. Fig. 3). Auch diese Form des Mu
racemosus ist ein Alkoholgärungserreger [1]).

Aehnliche Beobachtungen — d. h. Uebergang höherer Pilze,
ein typisches Fadenmycel besitzen, in sprossmycelartige Formen un
gleichzeitigem Erwerb der Fähigkeit, eine Alkoholgärung einzuleiten
sind vielfach gemacht worden. Sie haben zu der oft verteidig

[1]) Vergl. Zopf, a. a. O. p. 277 u. 347.

Digitized by Google

Meinung geführt, die Hefe sei keine selbständige Pflanze, sondern nur eine Wuchsform der Schimmelpilze; alle oder wenigstens die meisten Schimmelpilze könnten unter geeigneten Umständen Hefeform annehmen und Alkoholgärungserreger werden. Diese Meinung fand eine weitere Stütze noch darin, dass man die Hefe nur im vegetativen Zustande kannte und fruktifikative Organe oder Formen derselben zunächst nicht aufgefunden hatte. Dass Irrige dieser ganzen Lehre ist von Reess [1]) dargelegt worden. Er weist mit Nachdruck darauf hin, dass man niemals mit dem Mikroskope den Uebergang einer wirklichen Hefezelle in einen Schimmelpilz beobachtet hat und dass umgekehrt die Sprossmycelformen der Schimmelpilze von Hefe verschieden sind, weil sie, bei aller äusserlichen Aehnlichkeit, niemals die von ihm entdeckte und sogleich zu besprechende Fruktifikationsform der wahren Hefe annehmen können. Kugelhefe bleibt eben immer Mucor und geht mit Leichtigkeit wieder in die typische Schimmelpilzform über. Züchtet man sprossende Mucormycelien in einer gärungsfähigen Lösung in Uhrschalen unter einer Glasglocke, so bildet das Mucormycelium da, wo es nach oben über den Flüssigkeitsspiegel hinausragt, normale fruktifizierende Formen, während da, wo seine untertauchenden Fäden sprossen, die Sprossungen sich abgliedern und als Alkoholferment wirken.

Neben der Klärung dieser Frage brachten aber Reess' Arbeiten vor allem die Kenntnis des fruktifizierenden Zustandes der wahren Hefe. Zur Entdeckung der betreffenden Formen führten ihn seine Versuche, die Hefe unter ausreichendem Luftzutritte und Feuchtigkeitsgrade auf solchen Nährböden zu kultivieren, die sonst Schimmelpilzen gern als Wohnsitz dienen. Von solchen Nährböden erwiesen sich ihm frische oder ausgekochte Scheiben von Kartoffeln, Kohlrabi, Topinamburknollen und Möhren als besonders geeignet. Auf diese Nährböden verteilte Reess z. B. ausgewaschene und abgesetzte Bierhefe in dünner, breiiger Schicht, bedeckte mit einer Glasglocke, liess zunächst das überschüssige Wasser verdunsten und brachte die Kulturen dann in eine mässig feuchte Atmosphäre. In der Regel gingen so die in der ausgesäeten Bierhefe mit enthaltenen fremden Mikroorganismen (Bakterien etc.) zu Grunde. In den ersten 2 bis 3 Tagen vermehren sich die Hefezellen durch eine regelrechte Sprossung, so dass die ausgesäete Kolonie ihre Ränder konzentrisch hinausschiebt.

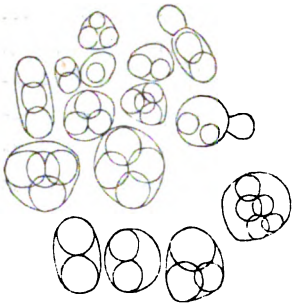
---

[1]) Botanische Untersuchungen über die Alkoholgärungspilze. Leipzig 1870. — Zur Naturgeschichte der Bierhefe. Annalen der Oenologie 2, p. 121, 1872.

Digitized by Google

Mit dem vierten Tage hört die vegetative Vermehrung durch Sprossu auf; bei weitem die meisten Zellen haben sich voneinander völ getrennt, und die älteren unter ihnen sterben ab. Andere jedo schwellen sichtlich an — von 8 bis 9 μ grössten Durchmessers a 11 bis 14 μ — und etwa am fünften oder sechsten Tage differenzier sich in ihrem Protoplasma 2 bis 4 gesonderte Zentren, die in 12 24 Stunden mit je einer zarten Membran sich umgeben, welche s allmählich noch etwas verdickt, so dass sie bei 600facher Vergröss rung deutlich als Doppelkontur gesehen werden kann. Die ursprün liche Hefezelle umschliesst nunmehr neben geringen Resten ih eigenen ursprünglichen Protoplasmas und wässerigen Zellsaftes 2 4 Tochterzellen von 4 bis 5 μ Durchmesser, die, wie man sagt, dur „freie Zellbildung" in ihrem Inneren e standen sind (vergl. Fig. 4). Die Ze haut der ursprünglichen Hefezelle g nicht selten im Laufe der Zeit verlor die Tochterzellen bleiben jedoch trotzd unter sich verbunden. Diese Tochterzel sind die fruktifizierende Form der He ihre Sporen, die, in zuckerhaltige L sungen gebracht, zu echten Hefespro mycelien auskeimen. Man bezeichnet sol Sporen, die, wie die eben beschrieben der Hefe, sich frei im Inneren einer veg tativen Zelle, vermutlich auf Grund v angegangener Teilung des Kernes ders ben, bilden, als Ascosporen oder Schlauchsporen, und ne das Sporangium, d. h. den fest verbundenen Komplex zusamme gehöriger, gemeinsam entstandener Ascosporen: Ascus, Asc frucht oder Sporenschlauch. Alle diejenigen Pilze, die derart Sporenbildung aufweisen, vereinigt man zu der Gruppe der Asc myceten und rechnet seit den Untersuchungen von Reess die ec Hefe zu derselben.

Fig. 4.



Hefe mit Ascosporen (1 : 1000). Nach Hansen.

Aber nicht nur die Kenntnis der Fruktifikation der Hefe u die Feststellung ihrer systematischen Stellung im Reiche der Pi brachten uns die Arbeiten von Reess. Er hat sich auch weiter fragt, ob die Hefe eine einzige Art darstellt, oder ob spezifisch v schiedene Hefearten existieren [1]). Bis auf ihn hatte man — wenigst

[1]) a. a. O. — Vergl. ferner seine Abhandlung: Ueber die Alkoholgärun pilze der Weinhefe. Annalen der Oenologie 2, p. 145, 1872.

Digitized by Google

in den Kreisen der Gärungstechniker — die Hefe ganz allgemein mit dem von Meyen aufgestellten Namen Saccharomyces cerevisiae belegt, ohne irgend welche Unterformen abzugrenzen. Reess unterscheidet dem gegenüber sieben verschiedene Arten der Gattung „Saccharomyces" auf Grund der differenten äusseren Gestalt und Grösse der Sprossformen. Für die Bierhefe mit ihren rundlichen oder ovalen Zellen von 8 bis 9 μ Grösse behält er den Namen Saccharomyces cerevisiae bei. Eine andere Form von kegel- oder kreiselförmigen Sprosszellen von 5 μ Längsdurchmesser auf 2,5 μ grössten Querdurchmesser, die sich unter der Nachgärungshefe des Bieres findet, nennt er Saccharomyces exiguus. Bei der Untersuchung von Weinhefen glaubt er vier verschiedene Arten gefunden zu haben: Saccharomyces ellipsoideus mit ellipsoidischen, 6 μ langen Zellen, Saccharomyces apiculatus mit citronenförmigen, Saccharomyces conglomeratus mit rundlichen, zu Knäueln verbundenen Sprosszellen und Saccharomyces Pastorianus, dessen Sprosszellen bei langsamer Vegetation gleichartig oval sind, der bei üppiger Vegetation jedoch verzweigte Sprossverbände bildet, deren primäre Aeste aus 18 bis 22 μ langen Gliedern bestehen, die rundliche oder ovale, 5 bis 6 μ messende sekundäre abschnüren. Saccharomyces ellipsoideus ist das wichtigste Ferment der Hauptgärung und Nachgärung des Weines, Saccharomyces apiculatus tritt ebenfalls — jedoch nicht immer — in der Hauptgärung auf, in der Nachgärung dagegen stets zurück; die beiden anderen Formen sind von geringerer Wichtigkeit. Die siebente Reesssche Art ist dann Saccharomyces Mycoderma; sie bildet die Kahmhaut auf vergorener und halbvergorener Flüssigkeit, speziell auf Wein und Bier; wir rechnen sie heute nicht mehr der Gattung Saccharomyces zu. Bei allen diesen Formen, mit Ausnahme des Saccharomyces apiculatus, konnte Reess die Ascosporenbildung nachweisen und fand Unterschiede auch in Beziehung auf diese auf. Er hebt die Konstanz der Unterscheidungsmerkmale seiner Arten mit grossem Nachdruck hervor und sagt: Die Sprossungen des Saccharomyces ellipsoideus „entwickeln sich in Weinmost, Bierwürze, verschiedenen Obstsäften und mit Hefeextrakt versetzten Zuckerlösungen stets auf die gleiche Weise. Man kann Saccharomyces ellipsoideus in Bierwürze wochenlang kultivieren; Form, Grösse und Sprossungsweise seiner Zellen bleiben stets dieselben. Ebenso behält der Biergärungspilz bei anhaltender Kultur in Weinmost immer seine spezifischen Eigenschaften." Dagegen erkennt Reess einen Artunterschied zwischen Oberhefe und Unterhefe nicht an, er sieht sie nur

Digitized by Google

als Varietäten an, die von der Gärungstechnik seit Jahrhunder unter der Vegetation hervorragend günstigen, der Sporenbildung jed wenig geneigten Bedingungen kultiviert werden und durch endl nur vegetative Vermehrung einen hohen Grad von Konstanz erla haben. Er glaubt bei seinen Versuchen die eine „Varietät" in andere übergeführt zu haben.

Neben den von Reess unterschiedenen Hefegattungen sind spä noch einige andere in ähnlicher Weise abgegrenzt worden; so hal z. B. Blankenhorn und Moritz[1]), sowie David[2]) eine ber von Reess im Absatz des Rotweins beobachtete Form als Saccha myces Reessii näher beschrieben. Derartige Arbeiten stellen ke wesentliche Erweiterung des durch Reess erschlossenen Gesich kreises dar; eine solche wird vielmehr erst durch eine Reihe Untersuchungen gewonnen, die kein Geringerer als Louis Pasteu angestellt hat.

Pasteur untersuchte die Ursachen gewisser Veränderungen Bieres, durch die dasselbe seinen normalen Geschmack oder se normale physikalische Beschaffenheit einbüsst, durch die aus dem sunden Bier ein „krankes" wird. Solche krankhafte Veränderun sind z. B. das Umschlagen des Bieres, das Sauerwerden, das Fau das Schleimigwerden u. s. w. In dem Hefeabsatze eines jeden kran Bieres fand Pasteur spezifische Bakterien; jede Würze, die mit ei bakterienhaltigen Hefe vergoren wurde, lieferte ein krankes B während aus bakterienfreier Hefe gesundes Bier erhalten wu Hieraus ergibt sich unabweisbar, dass die von Pasteur studier Krankheiten des Bieres durch Bakterien verursacht werden. Zahlrei mikroskopische Untersuchungen, die Pasteur an der Stellhefe verschiedensten Betriebsstätten ausführte, zeigten ihm, dass in je Zeiten in sehr vielen Brauereien ersten Ranges bakterienhaltige triebshefe gebraucht wurde. Wenn dennoch das so hergestellte in der Regel gesund blieb, so kam das daher, dass die Brauer empirisch in ihrer Arbeitsweise alles thaten, was geeignet war, Entwickelung der Bakterien zu hemmen. Während der Hauptgär ist die Gefahr ohnedies nicht gross, indem die lebhaft sich forte

---

[1]) Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Gär Annalen der Oenologie 3, p. 1 bis 11, 1873.

[2]) Ueber Rotweingärungspilze. Ann. der Oenologie 4, p. 223 bis 228, 1

[3]) Études sur la bière, avec un nouvelle théorie de la fermentat Paris 1876.

Digitized by Google

wickelnde, eine vegetative Knospengeneration nach der anderen erzeugende Hefe im Kampfe ums Dasein den Bakterien numerisch derart überlegen ist, dass schon deshalb eine Entwickelung dieser letzteren hintangehalten wird. Wenn dann die Hauptgärung beendigt ist, die Hefe sich absetzt und das von ihr abgezogene, in Lagerfässer abgefasste Jungbier in diesen seine stille Nachgärung erleidet, dann hätten wohl auch die Bakterien Gelegenheit, sich zu entwickeln und ihre verderbliche Thätigkeit zu beginnen. Dem tritt nunmehr aber die niedrige Temperatur der Eiskeller entgegen, in denen die Lagerfässer aufbewahrt werden; sie setzt die Lebensäusserungen der Krankheitsbakterien auf fast Null herab, und das Bier bleibt gesund, wenigstens solange für gehörige Kühlung gesorgt wird. Pasteur hatte sich zur Aufgabe gestellt, den Brauereien die durch dieses Verfahren bedingten ungeheuren Ausgaben für Eis zu ersparen, und hatte ausserdem den — vielleicht wenig motivierten — Wunsch, die Herstellung obergärigen Bieres an Stelle des schon damals ziemlich stark vorherrschenden untergärigen zu setzen. Ein obergäriges Bier macht seine Hauptgärung aber bei wesentlich höherer Temperatur durch als ein untergäriges; also auch hier musste auf die bakterienhemmende Wirkung der niedrigen Temperaturen verzichtet werden. Das konnte aber nur geschehen, wenn von vornherein eine Hefe zur Verwendung kam, die von Bakterien befreit war, wenn die durch solche Hefe in Gärung versetzte Würze zuvor gründlich sterilisiert war, und wenn die Gärung in Gefässen vor sich ging, die ausschliesslich durch sterile Verschlüsse mit der Aussenluft kommunizierten.

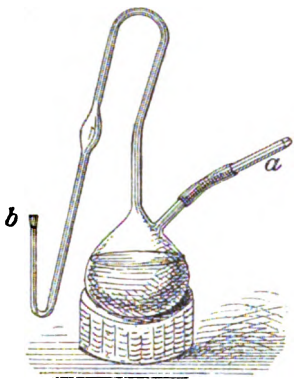
Wir müssen nunmehr die Wege kennen lernen, die Pasteur einschlug, um eine Hefe zu gewinnen, die den geschilderten Anforderungen dieses Brauverfahrens entspricht. Pasteur erkennt im wesentlichen die Reessschen Unterarten der Gattung Saccharomyces an, ja er geht in einer Beziehung noch weiter als Reess, indem er auch Ober- und Unterhefe für verschieden hält. Sein Standpunkt in der Speciesfrage ist freilich allenthalben nur ein unsicherer, oft schränkt er an einer späteren Stelle seines Buches das wieder ängstlich ein, was er an einer früheren zugegeben hat. Doch scheint er wenigstens das für sicher zu halten, dass es verschiedene Hefen gibt, die aus der gleichen Würze Biere von verschiedenem Geschmack hervorbringen, und dass diese verschiedenen Hefen sich nicht in andere verwandeln können, also mehr als bloss Varietäten sind. Pasteur stellt daher an eine gute Stellhefe noch die zweite Anforderung, dass sie spezifisch einheitlich sein müsse, neben der schon erwähnten, dass

Digitized by Google

sie frei von Bakterien sei. Eine Hefe, die diesen beiden Anfo rungen genügt, nennt er „reine Hefe".

Zur Züchtung solcher reiner Hefen bedient er sich zweihals Kolben, die man allgemein Pasteursche Kolben nennt (vergl. Fig Der eine Hals b eines solchen Kolbens ist zu einer Glasröhre gezogen, die Sförmig nach unten umgebogen ist. Der zweite Ha ist gerade abgeschnitten und kann durch ein Stück Kautschukschla in den ein Glasstäbchen gesteckt ist, schlossen werden. Man füllt den Ko durch den zweiten Hals mit derjen Flüssigkeit, die bei dem Versuch als N medium dienen soll, und setzt dann Kautschukschlauch auf, lässt jedoch zugehörige Glasstäbchen zunächst beis Man erhitzt nunmehr die Nährflüssig in dem Kolben zum Sieden und be sie dadurch von etwa in ihr enthalte Keimen („sterilisiert" sie). Der weichende Dampf strömt aus dem zwe Halse aus und sterilisiert hierdurch di sowie die Innenwand des Kautschuksch ches. Alsdann schiebt man in letzt

Fig. 5.



Pasteurscher Kolben.

das Glasröhrchen ein, das man zuvor durch die Flamme gezogen um es ebenfalls zu sterilisieren. Der entwickelte Dampf entwe jetzt durch das enge ausgezogene Rohr des ersten Halses, das diese Weise gleichfalls keimfrei gemacht wird. Man verstopft schli lich noch die Oeffnung dieser Sförmig umgebogenen Verlänger mit einem Bausch ausgeglühten und unmittelbar vor Gebrauch n mals durch die Flamme gezogenen Asbestes, hört dann mit Koc auf und lässt erkalten. Während des Abkühlens tritt die Luft durch das gebogene Rohr des ersten Halses in den Kolben ein wird hiebei durch den als Keimfilter dienenden Asbestbausch ständig von den in ihr befindlichen Mikroorganismen, Sporen etc. freit. Wir haben also schliesslich ein sterilisiertes Gefäss, mit e sterilisierten Nährflüssigkeit beschickt, zu unserer Verfügung.

In das so vorbereitete Substrat erfolgt jetzt die Einsaat Mikroorganismen, die man weiter zu züchten wünscht. Zu die Zweck öffnet man den zweiten Hals des Kölbchens durch Her ziehen des Glasstäbchens, führt eine durch die Flamme gezogene, einem Tropfen Flüssigkeit, in der jene Mikroorganismen verteilt s

Digitized by Google

befeuchtete Platinöse rasch durch den offenen Hals in den Kolbeninhalt ein, um sie ebenso schnell — nach einem kurzen Umrühren — wieder herauszuziehen. Dann wird sofort der Glasstab durch eine Flamme gezogen und wieder in den Schlauch eingeschoben. In der Nährflüssigkeit können natürlich keine anderen Organismen zur Entwickelung und Vermehrung kommen, als die in dem eingeführten Tropfen enthaltenen. Sind diese alle unter sich spezifisch gleich, so muss man eine Reinkultur erhalten; sind sie spezifisch verschieden, so können sich nur diejenigen entwickeln, die unter den dargebotenen Bedingungen überhaupt lebensfähig sind. Unter diesen kann wieder eine einzige Species so hervorragend günstige Lebensbedingungen finden, dass sie in ihrer Vermehrung alle anderen vorhandenen überflügelt, sie unterdrückt, ihnen schliesslich die Existenzbedingungen völlig abgräbt und sie zum Absterben bringt. Auch dann bleibt im Kolben die Reinkultur einer einzigen Species zurück.

Das, was hier als Möglichkeit dargelegt wurde, sucht Pasteur in Wirklichkeit durchzuführen, indem er planmässig die Existenzbedingungen so auswählt, dass nur der Organismus, den er rein zu züchten wünscht, gefördert wird, alle anderen aber in ihrer Entwickelung gehemmt werden. So glaubt er, wirklich aus einer gewöhnlichen, verunreinigten Brauerei- oder Brennereihefe eine „reine Hefe“ heranzüchten zu können. Den gewünschten Einfluss sucht er hauptsächlich durch die Zusammensetzung der Nährlösung auszuüben. Als sehr bequem empfiehlt er die Anwendung 10%iger Zuckerlösung. „Eine Menge Zellen gehen darin zu Grunde, und die Aussicht ist gross, dass fremde Keime, die doch immerhin relativ selten gegenüber der grossen Zahl der Hefezellen sind, absterben oder geschwächt werden, so dass, wenn man später die Hefe in Bierwürze einsäet, sich ausschliesslich die lebenskräftig gebliebenen Zellen derselben entwickeln.“ Fügt man 1 bis 2 ‰ Weinsäure hinzu, so soll man den Verfall der Krankheitskeime beschleunigen können. Eine andere geeignete Nährlösung soll Bierwürze mit einem Zusatz von 1,5 % Weinsäure und 2 bis 3 % Alkohol sein; zur Reinigung von Unterhefe wird ein Kultivieren bei sehr niedrigen Temperaturen empfohlen und schliesslich für gewisse Fälle die Benützung einer Würze angeraten, der man auf 100 ccm 10 bis 12 Tropfen 10%iger Carbolsäure zugesetzt hat. Häufig soll der erwartete Erfolg noch gesteigert werden können, wenn man eine so gezüchtete Hefe noch einmal oder noch mehrmals denselben Reinigungsvorgang in neuen Kolben durchmachen lässt. Mit Hilfe dieser Kunstgriffe, die man jeden für sich oder zu

Digitized by Google

mehreren in geeigneter Kombination anwenden kann, glaubt Past
sehr reine Hefe erhalten zu haben. Zur Prüfung derselben empf
er neben der mikroskopischen Untersuchung einen Brauversuch
Laboratoriumsmassstabe mit sterilisierter Würze im Pasteurkol
Die „Gesundheit" des so erhaltenen Bieres ist dann ein Kennzei
für die Reinheit der Hefe.

Dieses Verfahren Pasteurs einschliesslich einiger entsprechen
Vorschläge seiner Schüler ist von Hansen[1]) einer eingehenden
perimentellen Kritik unterworfen worden. Hansen gibt zu, dass
Zusatz von Weinsäure die Entwickelung der meisten in Stellhefe
Bierwürze auftretenden Bakterien hindert, aber er weist unwiderleg
nach, dass durch dieses Verfahren keineswegs mit Sicherheit eine
erhalten wird, die spezifisch einheitlich ist, wie das doch Past
beabsichtigt hatte. Freilich bedurfte es bei diesen Feststellun
Hansens einer Kenntnis der erst von ihm entdeckten Unterscheidu
merkmale der Hefenarten, von denen wir sogleich zu sprechen ha
Mit Hilfe dieser erweiterten Kentnisse stellte Hansen fest, dass
von neun Kolben, in denen er Hefe nach dem Pasteurschen
fahren „rein" gezüchtet hatte, drei am Schlusse des Versuchs noc
zwei Arten enthielten. Er fand ferner, dass in den Fällen, wo w
lich nach Pasteurs Arbeitsweise eine Reinkultur erhalten war,
überlebende Hefeart in fast allen Fällen eine für den Brauereibet
durchaus ungeeignete war und ebensolche Bierkrankheiten hervor
wie das nach Pasteur die Bakterien thun. Auch A. Jörgensen
einen Fall aus der Praxis mit, bei dem das Pasteursche Verfal
versagte, indem es nicht gelang, durch Anwendung desselben ein
einer grösseren Kopenhagener Brauerei auftretende Bierkrankheit
die Folge zu beseitigen. Aus allen diesen Mitteilungen ergibt s
dass man die Pasteursche „reine Hefe" mit Fug und Recht höchs
als eine „gereinigte" bezeichnen kann.

Wenn auch Pasteurs Forschungen nicht zu dem von ih
Urheber gewünschten praktischen Resultat geführt haben, so wer
sie doch wegen der logischen Durchbildung der befolgten Arbeitsw
immer ein Muster der Behandlung naturwissenschaftlicher Probl
bleiben. Das, was Pasteur leisten wollte, konnte erst geleistet wer
als in die experimentelle Bearbeitung der ganzen Frage ein weit
Gesichtspunkt hineingetragen wurde, der der mikrobiologischen

[1]) Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie 2, p. 17 bis
München 1892.

Digitized by Google

g früherer Tage noch ziemlich fern stand: der der absoluten kultur. Es ist immerhin von Interesse, dass Pasteur selbst l sehr nahe daran war, auch von diesem Standpunkt aus die rage zu beleuchten. Er sagt an einer Stelle[1]) im Zusammen- mit einer Darlegung seiner — wie bereits erwähnt — ziemlich eren und wenig geklärten Anschauungen über die Verschieden- er Hefearten: „Wenn es gelänge in einer bestimmten Hefe die iedenen Zellen, die sie zusammensetzen, zu isolieren und jede nen für sich zu kultivieren, so würde man eine gleiche Anzahl efen erhalten, die wahrscheinlich voneinander verschieden wären." eur hat die in diesem Satz vorgezeichnete Bahn nicht betreten; inzige Versuch in dieser Richtung, den er mitteilt, krankt an nvollkommenheit der benützten Versuchsmethode; auch sind die nisse nur sehr kurz angedeutet. Derjenige, der den Gedanken ahren Reinkultur mit grösster Energie durchführte, der die ge- en Methoden zur Ausführung dieses Gedankens sich schuf, der beirrter Verfolgung seines Zieles glänzende Resultate von höchster tung für Wissenschaft und Praxis gewann, ist Emil Chr. en.

Hansen wirkt seit 18 Jahren als Vorstand der gärungsphysio- hen Abteilung des Carlsberg-Laboratoriums. Dieses Institut ist em Besitzer der Brauerei Carlsberg bei Kopenhagen, J. C. Jacob- — demselben, der sich auch sonst als Mäcen, insbesondere als nder des Nationalmuseums der dänischen Geschichte in Schloss riksborg, hervorgethan hat — ins Leben gerufen worden. Er e zur Unterhaltung desselben einen Fonds von einer Million en und übertrug die Verwaltung dieses Fonds an eine von der chen Akademie der Wissenschaften zu erwählende Kommission. nstitut hat nach der Bestimmung seines Begründers die Aufgabe, h Originaluntersuchungen die gegenwärtigen Theorieen zu prüfen ieselben durch fortgesetzte Studien weiter zu entwickeln, um so nöglichst vollständige wissenschaftliche Basis für die Operationen älzerei, Brauerei und Gärung festzulegen". Neben der gärungs- logischen ist noch eine chemische Abteilung errichtet, die unter eitung J. Kjeldahls, des bekannten Entdeckers der nach ihm nten Methode zur Stickstoffbestimmung, steht.

Hansen ist ziemlich bald, nachdem er an die Bearbeitung der ben herangetreten war, die er sich auf Grund des von Jacobsen

[1]) Études sur la bière. p. 193.

Digitized by Google

vorgezeichneten Programms gestellt hatte, darüber zur Klarheit
langt, dass die Methoden all seiner Vorgänger an einem prinzipie
Fehler leiden. Die Schwäche aller früheren Untersuchungen
darin, dass bei ihnen ein unbekanntes Ausgangsmaterial für die Kul
versuche gewählt wurde. Wenn man ein Gemisch verschiedener H
arten, sei es in der Art von Reess auf Möhrenscheiben, sei e
der von Pasteur in den beschriebenen Kolben, züchtet und die Ku
zu verschiedenen Zeiten beobachtet, so ist man keinesfalls sic
wirklich aufeinander folgende Entwickelungsstadien derselben H
species vor sich zu haben. Es ist vielmehr a priori ebens
möglich, dass in dem einen Stadium eine Hefespecies vorherr
die in einem folgenden Stadium von einer anderen verdrängt wo
ist. Man wird dann leicht die zuletzt beobachteten Formen für
gehörig zur früher beobachteten Formenreihe halten und so Fe
begehen. Wenn auch in Pasteurs Versuchen dafür gesorgt ist,
die Einsaat in sterilisierte Nährlösungen erfolgt, und dass jede Infek
mit fremden Mikroorganismen während der Fortentwickelung der Ku
ausgeschlossen ist, so bleibt das geschilderte Unsicherheitsmo
bestehen, weil die Einsaat — das Ausgangsmaterial der ga
Kultur — ihrer Natur nach unbekannt ist und meist eine un
Mischung darstellt. Diese Ungewissheit hat Hansen beseitigt, in
er bei seinen Kulturversuchen immer von einer einzigen Z
ausging, die er in sterilisierter Nährlösung infektionssicher sich w
vermehren liess. Eine so erhaltene Kultur musste ihrer ganzen N
nach aus Individuen einer Art bestehen, musste eine wahre R
kultur sein, indem alle Individuen von einer einzigen Mutter
abstammten. In diesem Grundsatz: eine einzige Zelle als Ausga
material zu nehmen, liegt das Charakteristische der ganzen mode
Hefereinzucht; die fruchtbare Anwendung dieses Prinzips hat
reiche Ernte für Wissenschaft und Technik hervorgebracht.

Zur Herstellung solcher absoluter Reinkulturen bediente
Hansen zweier verschiedener Methoden [1]). Nach dem anfangs
ihm benützten sogenannten Verdünnungsverfahren verdünnt
die zur Aussaat bestimmte Hefe — die möglichst junge, kräftige Z
enthalten und bereits möglichst vorherrschend aus solchen der
bestehen soll, die man rein züchten will — mit so viel sterilisie
Wasser, dass durchschnittlich auf 2 ccm Gesamtflüssigkeit nur je

[1]) Résumé du compte-rendu des travaux du laboratoire de Carlsberg
p. 20, 1883 und 2, p. 92, 1886.

Digitized by Google

ezelle kommt. Um dieses Verdünnungsverhältnis möglichst rasch reffen, verteilt er zunächst etwas von der Aussaathefe in einem ben gleichmässig durch Umschütteln in sterilisiertem Wasser. von bringt er einen Tropfen auf ein durch eingeritzte Linien in drate geteiltes Deckglas und legt dasselbe, mit dem Tropfen nach n, auf eine sogenannte feuchte Kammer. Man zählt nun mit Hilfe Mikroskops, wieviel Zellen in dem Tropfen insgesamt vorhanden , was leicht gelingt, weil die Quadratgrenzen als Anhaltspunkte en. Sollten die Zellen zu dicht liegen, um bequem gezählt werden können, so nimmt man eine weitere Verdünnung mit sterilisiertem sser und dann erst die Zählung vor. Man gelangt so zur Kenntder Anzahl Zellen in einem Tropfen Flüssigkeit und weiss nun, wieviel Kubikcentimeter sterilisiertes Wasser man einen Tropfen cher Grösse, wie den zur Zählung verwendeten, einzuführen hat, die gewünschte Endkonzentration — eine Zelle auf 2 ccm Flüssig- — zu erhalten. Nachdem man diese Verdünnung hergestellt und ch kräftiges Umschütteln für möglichst gleichmässige Verteilung rgt hat, impft man eine grössere Anzahl Pasteurkolben, die sterilisierter gehopfter Bierwürze von etwa 14 ° Balling beschickt , mittels sterilisierter Pipetten mit je 1 ccm der Flüssigkeit. Nach ndsätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung müsste auf diese Art Hälfte der geimpften Kölbchen überhaupt keine Hefeeinsaat erhen haben, während die andere Hälfte je eine einzige Zelle entte. In der Praxis zeigen sich natürlich Abweichungen hievon; st jedoch Hansen gelungen, ein Kennzeichen für die Zahl der vickelungsfähigen Zellen aufzufinden, die in jeden Kolben gelangt . Lässt man die geimpften Kolben einige Tage bei Zimmerperatur stehen und betrachtet sie dann im durchfallenden oder ktierten Licht, so gewahrt man in den Kolben, die eine Einsaat haupt empfangen haben, dunkle oder weisse, an den Wänden ende Flecke: die Anfänge der aus den eingesäeten Zellen sich vickelnden Hefekolonieen. Diejenigen Kolben, die nur einen zigen Fleck zeigen, werden auch nur eine einzige entwickelungsge Zelle als Einsaat empfangen haben; sie allein dienen zur eren Fortsetzung des Kulturversuches.

Kurze Zeit nachdem Hansen dieses Verfahren ausgearbeitet und Benützung genommen hatte, veröffentlichte Robert Koch seine ttenkulturmethode zur Reinzüchtung von Mikroorganismen. ch verteilt die zur Aussaat bestimmten Zellen durch Schütteln in lisierter Nährgelatine, die durch schwaches Erwärmen verflüssigt

Digitized by Google

ist und giesst dieselbe dann auf sterilisierte Glasplatten in dünner Sch
aus. Die Platten überlässt er, bedeckt mit einer Glasglocke, der
teren Entwickelung, wobei die in der erstarrten Gelatine eingebett
Zellen zu Kolonieen auswachsen. Es ist klar, dass man keine abs
Sicherheit dafür hat, dass jede der so erhaltenen, getrennt liege
Kolonieen aus einer einzigen Zelle hervorgegangen ist. In der
bewiesen auch direkte Versuche, die Hansen anstellte, dass bei di
Verfahren — wenn auch selten — Kolonieen auftreten können,
Mischkulturen verschiedener Gattungen enthalten. Holm[1]) z
gleichfalls, dass wenn man Hefe nach diesem Verfahren in Wü
gelatine züchtet, im Durchschnitt aus 108 sich entwickelnden Z
100 Kolonieen hervorgehen, so dass also mehrere von diesen aus
als einer Zelle abstammen. Nur in einem von 23 einzelnen Versu
stammte jede Kolonie aus einer einzigen Zelle ab.

Hansen hat sich für seine Untersuchungen des Plattenku
verfahrens gleichfalls bedient, nachdem er es derart abgeändert h
dass der eben berührte Fehler desselben vermieden werden kann.
ist dies die zweite seiner vorhin erwähnten Methoden der Hefe
zucht. Er verwendet gehopfte Bierwürze von 14° Balling, in
5% Gelatine aufgelöst sind und giesst diese „Würzegelatine", n
dem sie sterilisiert und dann mit der Aussaat geimpft worden ist,
sterilisierte Deckgläschen von 30 mm Durchmesser aus. Nach
Erstarren der Gelatine bringt er dieselben, mit der Gelatineseite
unten, als Deckel auf eine feuchte Kammer. Alsdann untersucht
das Präparat unter dem Miskroskop und bezeichnet in geeigneter W
diejenigen Stellen, an denen einzelne Hefezellen liegen. Die Kolon
die später an diesen Stellen wachsen, müssen dann aus einer einz
Zelle abstammen. Man impft sie mit einem Platindraht in Past
kolben über, die mit sterilisierter Würze beschickt sind, um sie
weiter zu züchten.

Eine andere Methode der Hefereinzucht, die an die eben
schriebene in gewisser Beziehung erinnert, ist von P. Lindner[2]),
Vorsteher des Hefereinzuchtlaboratoriums der Versuchsanstalt
Brauerei und des Vereins der deutschen Spiritusfabrikanten in Be
unter dem Namen Tröpfchenkultur beschrieben und von ihm
seinen Schülern vielfach benützt worden. Er verrührt die zur

[1]) A. Koch, Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von
Gärungsorganismen, 2, p. 14, 1891.

[2]) Mikroskopische Betriebscontrole in den Gärungsgewerben. Berlin
p. 67 u. 69.

Digitized by Google

at bestimmte Hefe mit Bierwürze, taucht dann eine spitze Zeichen-
er Schreibfeder, die zuvor ausgeglüht und wieder erkaltet war, in
e Flüssigkeit und macht damit eine Anzahl kleiner Tröpfchen auf
n durch die Flamme gezogenes Deckgläschen. Dieses Deckglas legt
an auf einen hohl geschliffenen Objektträger, der gleichfalls durch
e Flamme gezogen wurde. Um dichten Verschluss herzustellen,
ird der Rand des Hohlschiffs mit Vaseline eingefettet. Die Tröpfchen
ängen frei in den ausgeschliffenen Hohlraum herab. Man untersucht
e unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung und bezeichnet
ejenigen, die nur eine einzige Hefenzelle und sonst nichts anderes
thalten durch einen Tintenpunkt auf der Oberseite des Deckglases.
ach zweitägiger Fortentwickelung wird ein solcher markierter Tropfen
geimpft, um unter intensiveren Kulturbedingungen, zuletzt im Pasteur-
lben, fortgezüchtet zu werden.

Mit den drei beschriebenen Verfahren haben wir die Prinzipien
schöpft, die heute zur Hefereinzucht im Laboratorium der Gärungs-
ysiologen angewendet werden. Eine jede dieser Methoden hat ge-
isse Vorzüge und gewisse Nachteile gegenüber den anderen; man
ird keine als die absolut beste empfehlen können, sondern von Fall
Fall prüfen müssen, für welche man sich zweckmässig entscheidet.
as Verdünnungsverfahren hat den Nachteil, sehr vieler Kulturgefässe
bedürfen; der Plattenkulturmethode — auch in der Hansenschen
orm — und der Tröpfchenkultur kann man nachsagen, dass bei
r erforderlich werdenden Abimpfung am Schluss die Gefahr einer
fektion aus der Laboratoriumluft wenigstens nicht völlig ausgeschlossen
scheint. Versuche von Hansen haben allerdings ergeben, dass diese
efahr bei zweckmässiger Einrichtung des Laboratoriums und ge-
hickter und rascher Manipulation relativ gering ist.

Sind nun die nach diesen Methoden isolierten und rein ge-
chteten Hefen sämtlich einander gleich oder kommen Unterschiede
or? Mit den von Reess angegebenen, oben erwähnten Unterscheidungs-
erkmalen werden wir bei der Beantwortung dieser Frage nicht weit
ommen. Denn betrachten wir z. B. die Zellen einer in der feuchten
ammer auf Würzegelatine rein gezüchteten Hefekolonie, die als Ab-
ömmlinge einer einzigen Mutterzelle zweifellos nur Individuen einer
rt enthalten können, so gewahren wir leicht, dass die Einzelzellen
ihrer Gestalt voneinander abweichen und dass diese Abweichungen
enso gross sind, wie die zwischen den einzelnen von Rees auf-
estellten Spezies bestehenden [1]). Wir finden unter den Angehörigen

[1]) Hansen, Résumé du compte-rendu etc. 2, p. 36, 1883.

Digitized by Google

einer und derselben Kolonie rundliche, elliptische und wurstförm
Zellen, die wir den verschiedenen Arten des Saccharomyces ce
visiae, bezw. ellipsoideus, bezw. Pastorianus zurechnen müssten, woll
wir sie nach den Angaben von Reess bestimmen. Es ergibt s
hieraus, dass die Gestalt und Grösse der Zellen kein Artmerkmal
Ebenso gilt dies von der Gestalt und Grösse der Sporen und
Asci; auch sie sind bei den Angehörigen einer und derselben Re
kultur sehr verschieden.

Die Reessschen Spezies sind daher im vollen Wortsinne ih
Autors heute nicht mehr aufrecht zu erhalten und es galt and
durchgreifendere Unterscheidungen aufzufinden, auf die sich e
morphologische Abgrenzung verschiedener Hefen begründen liess.
ein erstes derartiges Unterscheidungsmerkmal benützt Hansen
Verhältnisse der Ascosporenbildung[1]). Er bedient sich ei
anderen Verfahrens, als des früher von Reess angewendeten, um
Hefe zur Sporulation zu bringen. Dasselbe gestattet, das gewünsc
Ziel mit grösserer Sicherheit zu erreichen. Nach Hansen züch
man die betreffende Reinkultur, deren Sporenbildung untersucht wer
soll, einige Zeit in Bierwürze von 14° Balling bei Zimmertemperat
Dann impft man etwas von der in dieser Kultur neu gebildeten jun
Hefe (unter Vermeidung einer Infektion mit fremden Mikroorganism
in einen anderen Kolben in Würze über. Diesen zweiten Kolben st
man 24 Stunden in den Brütschrank, dessen Temperatur man währ
dieser Zeit konstant auf 26 bis 27° C. erhält. Diese vorbereite
Operation nennt man das „Auffrischen" der Hefe. Sie ermögli
stets Zellen, die sich im gleichen physiologischen Zustande befind
für die nun folgende eigentliche Sporenzüchtung zu verwenden. M
bringt den Inhalt dieser aufgefrischten Kultur auf einen sterilisier
feuchten Gipsblock. Derartige Gipsblöcke sind schon vor Hans
von Engel und Fitz[2]) an Stelle der von Reess angewendeten Mo
rübenscheiben benützt worden. Man stellt sie her[3]), indem man
angerührten Gips nach Entfernung der Luftblasen in Blechformen
starren lässt und den erhaltenen Block, nach dem Entfernen aus
Form, eine halbe Stunde in kochendes Wasser legt. Nach dem A
kühlen, während dessen alles bedeckt gehalten werden muss, bri

[1]) Les ascospores chez le genre Saccharomyces. Résumé du compte-rendu
2, p. 13—47, 1883.

[2]) Vergl. A. Mayer, Lehrbuch der Gärungschemie. 3. Aufl. 1879. p.

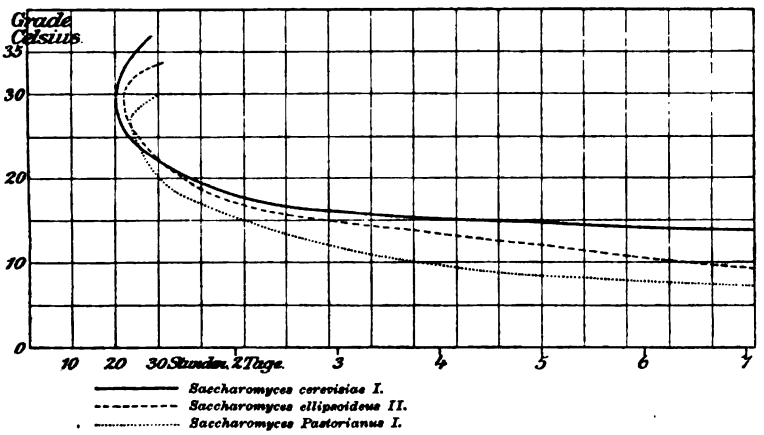
[3]) P. Lindner, Mikroskopische Betriebscontrole in den Gärungsgewerb
Berlin 1895. p. 102.

Digitized by Google

man den Gipsblock in eine sterilisierte Glasschale, in der sich etwas sterilisiertes Wasser befindet, und setzt diese in eine grössere Glasschale, deren Boden mit einer doppelten Lage angefeuchteten Filtrierpapiers bedeckt ist. Beim Auftragen der Hefe auf den Gipsblock hat man nur dafür zu sorgen, dass sie zuvor möglichst von Würze und Bier befreit wird. Man bedeckt die fertige „Gipsblockkultur" mit einer passenden Glasschale und stellt sie in den Thermostat.

Hansens Versuche haben ergeben, dass unter diesen Umständen die Hefe auf dem Gipsblock stets Sporen entwickelt, sofern nur gewisse Temperaturgrenzen nach unten und oben nicht überschritten werden. Es ergab sich weiter, dass innerhalb dieser Grenzen jeder

Fig. 6.



Sporenkurven dreier Heferassen. Nach Hansen.

Temperatur eine bestimmte Zeitdauer entspricht, nach deren Ablauf die ersten Anfänge der Sporenbildung sich zeigen. Sowohl diese Temperaturgrenzen, als auch die den Einzeltemperaturen entsprechenden Zeiträume sind für die Zellen derselben Reinkultur innerhalb der Fehlergrenzen gleich, für Reinkulturen anderer Herkunft unter Umständen jedoch anders. Sie bleiben für aufeinander folgende Reinkulturgenerationen derselben Hefe konstant und können aus allen diesen Gründen als Unterscheidungsmerkmal der Hefen dienen. Hansen hat zunächst die betreffenden Verhältnisse bei sechs verschiedenen Hefen näher untersucht und die Resultate dieser Untersuchung graphisch dargestellt. Er trug zu diesem Zwecke in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Temperaturen als Ordinaten und die denselben ent-

Digitized by Google

sprechenden Zeiträume als Abscissen ein und erhielt durch Verbindun der so bestimmten Punkte die „Sporenkurve", die das Charakteristiku der betreffenden Hefe ist. Fig. 6 stellt die Sporenkurven dreier ver schiedener Hefen dar; dieselben sind jedoch nicht bis zum Temperatur minimum fortgezeichnet. Wir erkennen, dass die Kurven im all gemeinen ähnliche Gestalt haben, dass sie aber in verschiedener Höh über der Abscissenachse liegen und sich namentlich durch die Lag ihres Maximalpunktes sowie in der Gegend der Abscisse von 11,5 unterscheiden. Am geringsten sind die Unterschiede in der Absciss von 25°. Das Temperaturoptimum, d. h. diejenige Temperatur, bei de die Sporenbildung am schnellsten vor sich geht, gibt sich in de Kurve als ein Wendepunkt zu erkennen. Die folgende Tabelle läss die Verhältnisse bei den sechs zuerst von Hansen untersuchten Hefe näher erkennen:

	S. cerevisiae I	S. Pastorianus I	S. Pastorianus II	S. Pastorianus III	S. ellipsoideus I	S. ellipsoideus I
Temperaturmaximum .	37-37,5°C.	30,5-31,5°C	28° C.	28° C.	31,5-32,5°C.	34—35° C
Zeitdauer beim Maximum .	29 Std.	30 Std.	34 Std.	35 Std.	36 Std.	31 Std.
Temperaturoptimum . .	30° C.	27° C.	25° C.	25° C.	26° C.	30° C.
Zeitdauer beim Optimum. .	20 Std.	24 Std.	25 Std.	28 Std.	21 Std.	22 Std.
Zeitdauer bei 25°	23 Std.	25 Std.	25 Std.	28 Std.	21 Std.	27 Std.
Zeitdauer bei 15°	4½ Tage	2 Tage	2 Tage	3 Tage	45 Std.	70 Std.
Zeitdauer bei 11,5° . . .	10 Tage	3 Tage	77 Std.	6 Tage	4 Tage	5 Tage
Temperaturminimum .	9—11° C.	0,5—3° C.	0,5—3° C.	4—8,5° C	4—7,5° C.	4—8° C.
Zeitdauer beim Minimum .	10 Tage	14 Tage	17 Tage	9 Tage	11 Tage	9 Tage

Wir verschieben die Besprechung der Frage, ob die so unter schiedenen Hefeformen verschiedene „Arten" im strengen Sinne de systematischen Botanik darstellen auf später und erwähnen nur, das sie von Hansen ein Jahr in verschiedener Weise fortgezüchtet worde sind, ohne ihre eben beschriebenen Unterscheidungsmerkmale einzu büssen. Hansen sah sich deshalb mit Recht veranlasst, diesen Forme vorläufig bestimmte Namen zu geben. Dieselben sind bereits in de obigen Tabelle angeführt. Wie man sieht, griff er hiebei — trot

Digitized by Google

einer Ablehnung der Reessschen Spezies — auf die alte Nomenlatur von Reess zurück. Freilich gebraucht er die Namen in wesentch anderem Sinne, als ihn ihr Autor damit verband. Sie dienen m zur Bezeichnung des Gestalttypus, den die Individuen einer estimmten Reinhefe in der Hauptsache zeigen. Also nicht alle urstförmigen Hefezellen nennt Hansen S. Pastorianus, wohl aber le Reinhefen, in deren normal geführten Würzekulturen Zellen n wurstförmiger Gestalt vorherrschen. Da verschiedene Hefen f diese Art den gleichen Namen erhalten würden, so werden sie rch Beifügung römischer Ziffern noch weiter unterschieden.

Die von Hansen gewählte Nomenklatur gibt leider in einer insicht zu Irrtümern Veranlassung. Es ist wahr, Reess hatte seine peziesdiagnosen ausdrücklich auf Unterschiede der Grösse und Gestalt estellt, und in diesem Sinne war Hansen völlig berechtigt, die Namen, achdem er die Unzulänglichkeit dieser Diagnosen nachgewiesen hatte, r Kennzeichnung von Gestalttypen zu benützen. Aber die Gärungsemiker hatten sich seit Reess' Untersuchungen daran gewöhnt, die amen Saccharomyces cerevisiae und Saccharomyces ellipsoideus — neingedenk der ursprünglich damit verknüpften Gestaltunterschiede — lgemein als Bezeichnung für die doch gewiss voneinander verschiedenen ierhefe und Weinhefe zu benützen. In dem Sinne sind diese Namen ch heute namentlich in den Kreisen der Praktiker im Gebrauch. emgegenüber ist aber nur eine der beiden Hansenschen Ellipsoideusfen eine Weinhefe: der S. ellipsoideus I stammt von reifen Vogesenauben her, während S. ellipsoideus II aus einem kranken Kopenagener Untergärungsbier isoliert wurde. Es wäre vielleicht vorteilafter gewesen, auch in dem neuen System den Namen S. ellipsoideus sschliesslich für Weinhefen beizubehalten.

Seit Hansens ersten Untersuchungen sind für eine grosse Anhl verschiedener Hefen Sporenkurven aufgestellt worden, so z. B. von ill[1]) für einige Bierhefen und insbesondere von Marx[2]) und Aderold[3]) für sehr viele Weinhefen. Immer hat sich, in Uebereinstimung mit Hansen, gezeigt, dass die näheren Verhältnisse der Sporenldung ein konstantes Merkmal, bezw. Unterscheidungsmal der verchiedenen Hefen darstellen. Nur muss man stets genau, bis auf die usserste Kleinigkeit in gleicher Weise arbeiten. Schon Hansen

[1]) Vergl. A. Kochs Jahresbericht **2**, p. 152, 1892.

[2]) Les levures des vins. Moniteur scientifique [4] **2**, p. 1273—1283, 1888.

[3]) Die Morphologie der deutschen S. ellipsoideus-Rassen. Landwirtschafthe Jahrbücher **23**, p. 587—621, 1894.

Digitized by Google

zeigte, dass man erhebliche Abweichungen in der Sporenkurve erl
wenn man das „Auffrischen" der Hefe 48 Stunden währen lässt,
der von ihm vorgeschriebenen 24 Stunden. Der durch diese län
Gärdauer vermehrte Alkoholgehalt der Nährlösung scheint offe
die Hefe zu schwächen und später ihre Sporulation auf dem Gipsb
zu verlangsamen. Aderhold fand diese Thatsache bestätigt; er
auch einen Einfluss der Zusammensetzung der Nährlösung auf
Sporenkurve nach. Nach seinen Untersuchungen scheint die Wirk
derartiger abweichender Versuchsbedingungen bei sehr gärkräft
Hefen geringer zu sein, als bei langsam gärigen.

Hansen fand im weiteren Verlauf seiner Arbeiten, dass
Hefen mit verschiedenen Sporenkurven auch in anderer Bezieh
Unterschiede aufwiesen, insbesondere in ihrer — von ihm entdeckte
Hautbildung[1]). Den Praktikern der Gärungsgewerbe wie auch
Chemikern sind seit langer Zeit die Ansiedelungen von Mikroorganis
bekannt, die sich in Form einer zusammenhängenden, sehr dü
Haut, einer sogenannten „Kahmhaut" auf der freien Oberfläche
Weines und des Bieres einstellen. Die Organismen dieser Ka
haut oxydieren den Alkohol zu Essigsäure, sie gehören der Gatt
Mycoderma an. Hansen entdeckte, dass auch die wahren Sacch
myceskulturen unter gewissen Umständen Häute[2]) bilden können,
von den eben beschriebenen des Mycoderma makroskopisch manch
nicht unterschieden werden können, aber ihrem Wesen und ih
mikroskopischen Anblick nach natürlich von denselben verschieden
Man erhält sie, wenn man eine Hefereinkultur mehr oder minder l
bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ruhig stehen lässt. Dann
scheinen allmählich kleine Hefeflecken auf der Oberfläche oder an
Rändern der Flüssigkeit; dieselben vereinigen sich im Laufe der
und bilden schliesslich eine einzige zusammenhängende Haut, zu
sich häufig ein Ring an den Gefässwänden oberhalb der Flüssig
gesellt. Zugleich hat sich das Bier, bezw. der Wein, in dem
Kultur gewachsen war, merklich entfärbt. Ausgangspunkte di
Hautbildungen sind zweifellos kleine Zellkomplexe, die durch Koh
säurebläschen an die Oberfläche der Flüssigkeit getragen wer
Aderhold beobachtete, dass kleine, aus dem Most auskrystallisi
Weinsäurekrystalle, die solchen Zellen als Haftpunkt dienten,

[1]) Les voiles chez le genre Saccharomyces. Résumé du compte-rendu
2, p. 106—136, 1886.

[2]) Aderhold (a. a. O. p. 601) tritt dafür ein, sie zum Unterschied von
Kahmhäuten „Rahmhäuten" zu nennen.

Digitized by Google

sgangsstelle solcher Häute wurden. Physiologische Bedingung der autbildung ist der Zutritt von Luft. Die so auf alten Kulturen bei wöhnlicher Temperatur sich bildenden Häute unterscheiden sich ht nur makroskopisch von den gewöhnlichen Hefeabscheidungen aus renden Flüssigkeiten, sondern auch mikroskopisch. Sie gewähren ts — und zwar in viel hervorragenderem Masse als die gewöhnhe Oberhefe — den Anblick eines echten Sprossmyceliums. Der rceliale Typus wird besonders dadurch zu einem sehr ausgeprägten, ss die Zellen, vornehmlich der primären Verästelungen, ausserordenth langgestreckten und schlanken Bau besitzen. Das gilt speziell ch für die Haut solcher Hefen, die in ihrem gewöhnlichen Zustande rwiegend die Gestalt des Reessschen S. cerevisiae besitzen.

Die auf dem beschriebenen Wege bei gewöhnlicher Tempeur erhaltenen Hautformen der verschiedenen Hefen eignen sich nicht sonders zu Unterscheidungsmerkmalen. Zwar sind Unterschiede ischen ihnen vorhanden, dieselben sind jedoch äusserst minutiös. nders wird das, wenn man die Hautbildung bei niedrigeren mperaturen, bei 13 bis 15° C. vor sich gehen lässt. Man sät am sten die zu untersuchende reine Hefe, nachdem sie in gleicher Weise e vor der Gipsblockkultur aufgefrischt wurde, in ein mit sterilisierter ürze beschicktes Erlenmeyerkölbchen ein und schützt seinen Inhalt r Infektion mit fremden Keimen, indem man es mit einer Haube s sterilisiertem Filtrierpapier bedeckt. Lässt man 15 bis 30 Tage i der angegebenen Temperatur ruhig stehen, so wird die Hautbildung getreten sein. Der morphologische Charakter der so erhaltenen utformen erweist sich bei direkter Betrachtung unter dem Mikroope verschieden und gestattet hiedurch eine Unterscheidung der nzelnen Hefen.

Hansen bestimmte auch die Temperaturgrenzen der Hautbildung d die mit der Temperatur variable Zeitdauer bis zum Eintritt derben. Er fand auch hier ähnliche Unterschiede, wie bei der Sporuion. Dieselben sind jedoch minder prägnant und deshalb auch als stimmungsmerkmal minder wertvoll. Doch lassen sich wenigstens Temperaturmaxima und Minima der Hautbildung noch in diesem nne verwenden.

Aderhold[1]) beobachtete bei Weinhefen genau die gleichen scheinungen der Hautbildung und fand entsprechende Unterschiede mikroskopischen Bilde derselben auf. Doch kommt es bei der

[1]) Landwirtschaftliche Jahrbücher **23**, p. 605, 1894.

Digitized by Google

Weinhefe selten zu einer zusammenhängenden Hautdecke; es bil
sich vielmehr nur einzelne Inseln, die schliesslich zu Boden sink
um da als dicke, flaumige Schicht liegen zu bleiben. In vielen Fäl
beschränkt sich die Hautbildung auf einen am Gefässrande heru
laufenden Hefering, zu dem sich nur hie und da ein vereinzel
Inselchen gesellt.

Als ein weiteres Hilfsmittel zur Unterscheidung verschiede
Hefen kann die Gestalt ihrer makroskopisch erkennbaren Koloni
auf festen Nährböden, speziell auf Würzegelatine oder Mostgelat
dienen. Auch auf diesem Gebiet hat schon Hansen vor
arbeitet[1]); doch gebührt vor allem Lindner[2]) das Verdienst,
von ihm sogenannten „Riesenkolonieen" näher studiert u
auf vorzüglichen Lichtdrucktafeln abgebildet zu haben. Um sie
erhalten impft man einen Tropfen der Reinkultur auf Nährgelati
die den Boden eines Kölbchens in ca. 2 cm Höhe bedeckt. Man l
am besten mehrere solcher Kulturen an, die man bei verschiede
Temperaturen weiter entwickelt, da manche Hefen die charakteristisch
Formen bei höheren, andere bei niederen Wärmegraden auszubil
pflegen.

Wir können auf weitere Einzelheiten an dieser Stelle unmögl
eingehen, geschweige denn den Leser mit den morphologischen Ch
rakteren bestimmter Hefen bekannt machen. Es genügt uns, fest
stellen, dass mit Hilfe der angegebenen drei Kennzeichen: Verhältni
der Sporenbildung, Formen der bei 13 bis 15° gebildeten Hä
und Gestalt der Riesenkolonieen deutliche und mit Sicherheit wie
zu erkennende Unterschiede zwischen rein gezüchteten Hefen fe
gelegt werden können. Wir übergehen alle die interessanten Be
achtungen, die Hansen noch über die Morphologie der Hefe gema
hat, um nur den einen Schluss zu ziehen: es gibt in morph
logischer Beziehung verschiedene Hefen.

Wir haben vorhin gesehen, dass die Unterschiede der He
durch Generationen hindurch in mehr als einjähriger Fortzüchtu
als konstant erkannt worden sind. Das gilt jedoch nur für den F
dass die Lebensbedingungen, unter denen die Weiterzucht erfol
nicht allzu abweichend sind. Schaffen wir wesentlich andere
dingungen, so verliert die Hefe ihre bisher konstant beibehalte

[1]) Vergl. A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gärungsindus
3. Aufl. Berlin 1892. p. 129.

[2]) a. a. O. p. 99 und 199, sowie Tafel II und III.

Digitized by Google

nschaften, um andere anzunehmen: sie ändert ihren Charakter.
sen[1]) hat aus der Reinkultur einer von ihm als Saccharomyces
vigii beschriebenen Hefe unter besonderen Züchtungsbedingungen
rlei Formen erhalten, von denen die eine viele, die andere wenig,
dritte gar keine Sporen bildete. Durch lange fortgesetzte Kultur
Bierwürze erhielt die letztere die Fähigkeit der Sporenbildung
er. Die neu erworbene Eigenschaft ging also wieder verloren
die alte wurde zurückgewonnen, als der Kultur die altgewohnten
nsbedingungen wieder geboten wurden. Aus einem Saccharomyces
orianus zog Hansen jedoch Formen mit neuen Eigenschaften, die
rnd erhalten blieben. Durch langes Kultivieren bei Temperaturen
halb der Maximaltemperatur für Sporenbildung ging die Fähigkeit
Sporulation für immer verloren. In gleicher Weise kultivierte
rgärungshefe zeigte bei der Gärung ein geringeres Alkoholprodukvermögen als vorher und behielt diese Eigenschaft durch Getionen hindurch bei.

Wir müssen aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die rakteristischen Merkmale der verschiedenen Hefen ein relat der Lebensbedingungen sind, dass sie bei Konstanz lben konstant bleiben, bei Abänderung jedoch einem jähen Wechsel rworfen sind. Wir können sie daher, selbst dem fluktuierenden iesbegriff der heutigen biologischen Wissenschaft gegenüber, nicht Artmerkmale anerkennen und bezeichnen deshalb die durch sie ngten Verschiedenheiten lediglich als Rassenunterschiede. In den ngsphysiologischen Laboratorien aller Orten sind im Laufe der en Jahre eine kaum zu zählende Anzahl von Heferassen isoliert en. Beinahe die Untersuchung einer jeden Bierhefe, eines jeden ntrubs liefert neue Rassen. Man hat mit Recht darauf verzichtet, alle besonders zu benennen und hat sie grösstenteils einfach eriert, spricht daher in der Litteratur z. B. von der „Hefe Nr. 382 Berliner Sammlung".

Bei allen Versuchen über die Variabilität der Heferassen unter änderten Lebensbedingungen hat sich jedoch ein Unterschied dauernd konstant erwiesen: der zwischen Oberhefe und Unter-

Hansen[2]) hat absolute Reinkulturen von Unterheferassen hre lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, ja stellenweise bei is 30 ° C. unter häufiger Erneuerung der Nährlösung fortgezüchtet,

[1]) A. Kochs Jahresbericht 1, p. 38, 1890.
[2]) Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie 1, p. 61, 1888.

Digitized by Google

so dass zahllose Generationen bei einer Temperatur, die sonst gärungserscheinungen hervorruft, erzeugt wurden: niemals sin diesen Versuchen Obergärungserscheinungen beobachtet worden. durch Vermittlung der Hautformen ist kein Uebergang der Unt in Oberhefe möglich. Die Häute von Unterhefen riefen nach Impfen in neue Nährlösung selbst bei Temperaturen von 2 immer Untergärung hervor[1]). Umgekehrt konnte Hansen kulturen ausgeprägter Oberheferassen 5 Jahre lang bei U gärungstemperatur (5 bis 7 ° C.) züchten: stets war die Gärung schwach; erst bei Temperatursteigerungen wurde sie kräftig und lief dann als typische Obergärung.

Zwischen den im Sinne der beschriebenen Unterscheidungs male als morphologisch different befundenen Heferassen bestehen Unterschiede in ihrem physiologischen Verhalten. durch sie eingeleiteten Gärungen unterscheiden sich sowohl in allgemeinen Verlauf des Vorganges, sowie in den äusseren Fo unter denen er sich abspielt. Vor allem zeigen sie sich abwei in ihrer Wirkung auf die verschiedenen Zuckerarten. Hans untersuchte unter anderen die Reinkulturen von 19 echten Sacc mycesrassen auf ihr Verhalten gegen Rohrzucker, Dextrose, M und Milchzucker. Während die meisten dieser Heferassen in gl Weise Rohrzucker, Dextrose und Maltose zur Vergärung bra zeigten drei wesentlich andere Eigenschaften. Die eine davon, Sacc myces Marxianus, von Marx auf Weintrauben entdeckt, v Maltose nicht zu vergären; Rohrzucker und Dextrose werd 15 %iger Lösung vergoren, jedoch sehr langsam. In Bierwürz 14 bis 15 ° Balling erzeugt diese Rasse nur 1,3 Massprozent Al Die zweite Form, Saccharomyces exiguus[3]), die aus Presshefe st zeigt fast dieselben Eigenschaften. Am auffallendsten ist jedo dritte Rasse: Saccharomyces membranaefaciens, die Hansen in gelatinösen Masse auf Ulmenwurzeln auffand. Obwohl durc morphologisches Verhalten, insbesondere durch die sehr reic Ascosporenbildung die botanische Zugehörigkeit zur Gattung Sacc myces sicher gestellt ist, vermag diese Form keine einzige Zu

[1]) Hansen, Résumé du compte-rendu etc. 2, p. 130, 1886.

[2]) Action des ferments alcooliques sur les diverses espèces de sucre. R du compte-rendu etc. 2, p. 143—167. 1888.

[3]) Derselbe ist ebenso wenig identisch mit dem was Reess unter Namen beschreibt, wie z. B. Hansens S. cerevisiae mit dem gleichnamig Reess.

Digitized by Google

in Gärung zu versetzen. Auch fehlt ihr die Eigenschaft Invertin bilden und dadurch den Rohrzucker auf hydrolytischem Wege in ertzucker zu spalten: eine Eigenschaft, die alle bisher erwähnten sen besitzen.

Emil Fischer und Hans Thierfelder[1]) prüften gleichfalls Verhalten verschiedener Heferassen gegen eine grosse Zahl von kerarten, insbesondere auch gegen die in neuerer Zeit auf synthemem Wege erhaltenen. Die Versuche haben das Resultat geliefert, ein Teil der Zuckerarten von keiner einzigen der untersuchten sen angegriffen wird und deshalb vermutlich überhaupt nicht ngsfähig ist. Die Verfasser knüpfen an diese Thatsache eine sehr ressante Hypothese über die Ursache der alkoholischen Gärung an, die wir jedoch hier nicht näher eingehen können. Unter den kerarten, die einer alkoholischen Gärung fähig sind, zeigen einzelne verschiedenes Verhalten gegen verschiedene Heferassen. Die totale ähigkeit des Saccharomyces membranaefaciens zur Auslösung einer ung ist auch durch diese Arbeit bestätigt worden. Dagegen wird den Saccharomyces Marxianus im Gegensatz zu Hansen angen, dass er Maltose vollständig vergäre[2]).

Bereits aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die veredenen Hefen auch verschiedene chemische Arbeit zu leisten verren. Weit interessantere und für die Praxis wichtigere Ergebnisse man aber auf, als man das Verhalten der Heferassen gegen rwürze näher zu studieren begann. Nach dem heutigen Standkt unseres Wissens müssen wir in der Bierwürze die folgenden lehydrate annehmen: Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, naltose[3]) und Dextrin. Die beiden letztgenannten sind seit jeher „schwergärig" bekannt. Sie bleiben in unveränderter Form im

[1]) Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen. Ber. d. deutsch. . Gesellsch. 27, p. 2031—2037, 1894.

[2]) Diese Angabe steht im Gegensatz zu dem folgenden Satze der Verfasser: eit die Versuche Wiederholungen älterer darstellen, ergibt sich eine völlige reinstimmung unserer Resultate und der früheren Beobachtungen" — einem dem sie nur in Beziehung auf die Sorbose eine einschränkende Bemerfolgen lassen. Thierfelder hat später die Richtigkeit der Hansenschen achtung ausdrücklich anerkannt. Vergl. A. Klöcker, Meddelelser fra Carls- Laboratoriet 4; Résumé p. 21, 1895.

[3]) Nach einem Vortrage, den Prior vor Kurzem in Nürnberg gehalten hat, nm der Nachweis gelungen, dass Isomaltose keine selbständige Zuckerart, ern ein Gemenge von Maltose und Achroodextrin III ist. Näheres hierüber och nicht publiziert worden. Für die oben besprochenen Erscheinungen bleibt

Digitized by Google

reifen Biere zurück, während die gärfähigen Kohlehydrate im w
lichen in Alkohol und Kohlensäure übergehen. Der Extrakt
des fertigen Bieres ist daher niedriger, als derjenige der Würz
welcher es gebraut wurde. Drückt man die Menge der verg
Kohlehydrate — also der verschwundenen Extraktprozente — in
zenten der ganzen ursprünglichen Extraktmenge der Würze au
erhält man eine Zahl, die man als „Vergärungsgrad" bezei
Derselbe ist natürlich ein direktes Mass für den vergorenen
der Gesamtkohlehydrate. Der Vergärungsgrad der bayerischen
mag zur Zeit meist über 50 betragen, derjenige der böhm
Biere ist etwas höher. Nach der älteren Anschauung rührte
Unterschiede im Vergärungsgrade verschiedener Biere entwede
der Art der Würzebereitung oder von der Dauer der Lagerun
fertigen Bieres im Lagerkeller her. Die Würzebereitung übt
fern einen Einfluss aus, als man je nach der Arbeitsweise Würz
geringerem oder grösserem Gehalt an „schwergärigen" Kohlehy
erhält. Im ersten Fall ist eben möglichst viel von der Stärk
Malzes durch die Diastase desselben in Maltose übergeführt w
während im letzteren Falle der Verzuckerungsprozess früher zum
stand gekommen ist, infolge dessen mehr Zwischenprodukte — D
und Isomaltose — zurückblieben. Andererseits wird bei lä
Lagerzeit des Bieres die Nachgärung weiter vorschreiten könne
bei kürzerer, und deshalb das Bier einen entsprechend höheren
gärungsgrad aufweisen.

So einflussreich diese beiden Faktoren auf den Vergärung
sind: die neuere Forschung hat uns gezeigt, dass auch die He
denselben einen sehr bedeutsamen Einfluss auszuüben vermag.
geht schon aus Untersuchungen von C. Amthor[1]) hervor. De
vergor dieselbe sterilisierte Würze in Pasteurkolben mit acht
schiedenen, rein gezüchteten Heferassen. Von diesen waren
aus verschiedenen Brauereihefen isoliert worden, während die
aus einem Oberelsässer Weisswein stammte. Die Gärdauer w
allen Versuchen dieselbe; ebenso waren alle sonstigen äussere
dingungen völlig identisch. Die mit den reingezüchteten Bie
erhaltenen Biere zeigten am Schluss der Hauptgärung etwas
schiedene Vergärungsgrade. Dieselben schwankten von 44,9 bis

es gleichgiltig, ob man das Kohlehydrat, um das es sich dabei handelt,
kunft wird Isomaltose oder Achroodextrin III nennen müssen.

[1]) Studien über reine Hefen. Zeitschr. f. physiologische Chemie 12
bis 71, 1888.

Digitized by Google

s zur völligen Klärung der Biere hatten sich jedoch diese Unter-
niede fast völlig ausgeglichen und der Vergärungsgrad war bei
en ziemlich genau übereinstimmend 53. Die untersuchten Hefe-
sen hatten also die Erreichung des gleichen Endvergärungsgrades
stattet. Nur hatten die einen die Arbeit rascher, die anderen sie
ngsamer gefördert, so dass die ersteren bei Beendigung der Haupt-
rung dem Endziele näher waren, als die letzteren. Ganz anders
tte sich die rein gezüchtete Weinhefe verhalten. Am Schlusse der
uptgärung hatte sie einen Vergärungsgrad von 28,8 hervorgerufen
d zu der Zeit, als die übrigen Biere sich bereits geklärt und ihre
dvergärung erreicht hatten, war hier die Gärung erst bis zu einem
rgärungsgrad von 36,7 vorgeschritten. Die Gärung in der Flüssig-
it war noch nicht völlig beendet, es fand noch schwache Kohlen-
ureentwickelung statt.

Hatten wir hier bereits ein Beispiel einer mindestens sehr träge
beitenden Heferasse vor uns, die vermutlich überhaupt nicht im
nde war, den hohen Endvergärungsgrad der anderen Rassen zu
reichen, so haben uns spätere Untersuchungen mit Hefen — und
ar Bierhefen — bekannt gemacht, die zweifellos bei der Ver-
rung der Bierwürze an verschiedenen Punkten ihre Thätigkeit
dgiltig einstellen. Es sind das Untersuchungen, die an den
iden Heferassen Nr. 6 und Nr. 19 der Berliner Sammlung angestellt
d. Die betreffenden beiden Rassen stammen aus untergärigen Bier-
fen; sie sind mit den Namen „Hefe Saaz“ und „Hefe Froh-
rg“ belegt worden. Nach den Arbeiten von M. Irmisch[1]) ist
aaz“ eine niedrig vergärende, sich schwach vermehrende Rasse,
rohberg“ eine hoch vergärende von starker Vermehrungsfähigkeit.
r sogenannte scheinbare Endvergärungsgrad[2]) beträgt bei „Saaz“
bis 55, bei „Frohberg“ 62 bis 65. Entsprechend der geringeren
enge umgesetzten Zuckers entwickelt „Saaz“ bei gleicher Aussaat
s gleichen Würzemengen weniger Kohlensäure als „Frohberg“. Das
rhältnis der entwickelten Kohlensäuremengen ist etwa 4 : 5. Trotz
r niedrigeren Endvergärungen ist „Saaz“ am Anfang der Gärung
ts „Frohberg“ voraus. Diese Unterschiede sind bei wechselnder
nzentration der Würze (8 bis 20° Balling), Hefeaussaat, Gär-
mperatur, Lüftung und Gegenwart indifferenter Stoffe konstant.

[1]) Durch A. Kochs Jahresbericht 2, p. 123, 1891 und Dinglers Polytechn.
rn. 289, p. 83, 1893.

[2]) Berechnet aus den Graden Balling der Würze vor und nach der Ver-
rung.

Digitized by Google

Maltosearme Würzen erniedrigen den Vergärungsgrad beider He
immer aber vergärt „Frohberg“ 7 bis 10 % mehr als „Saaz“.
von „Saaz“ unvergoren gelassenen Würzebestandteile können
„Frohberg“ noch teilweise vergoren werden. Nur Diastasezusatz
mag „Saaz“ zu höherer Endvergärung (bis 70) zu bringen.

Die letztere Thatsache scheint uns einen Fingerzeig für die
klärung dieser Erscheinungen zu bieten. Danach müsste man
nehmen, dass „Frohberg“ eine enzymische Wirkung, wie die
Diastase, auszuüben vermöchte und dass nur diese es sei, die „Sa
fehle. Gleiche man diesen Mangel durch Diastasezusatz aus, so lie
auch „Saaz“ hohe Endvergärungen. Der Unterschied würde also n
im Gärvermögen, sondern in der Enzymproduktion liegen. Diese
klärung ist jedoch nicht richtig, denn sie genügt nur der einen
erwähnten Thatsache, nicht aber den übrigen jetzt noch aufzuzählen
Die Zuckerart, die „Saaz“ im Gegensatz zu „Frohberg“ nicht verg
kann, ist Isomaltose. Die Sache liegt aber nicht etwa so, dass „Sa
die gesamte Isomaltose der Würze unvergoren hinterlässt, sondern
vergärt einen Teil derselben und vermag nur einem Reste ni
mehr anzuhaben. Wollte man diese Erscheinung in den Rahmen
vorhin gegebenen Erklärung einzwängen, so müsste man annehm
die Würze enthielte zweierlei verschiedene Isomaltosen, eine α-
eine β-Isomaltose. Die erstere wäre durch „Saaz“ direkt vergär
die letztere erst nach Einwirkung eines in „Saaz“ fehlenden,
„Frohberg“ jedoch sich findenden Enzyms. In der That haben
Arminius Bau und nach ihm Munsche[1]) zur Aufstellung e
solchen Hypothese entschlossen. Es ist keine weitere Erschein
bekannt, die die Annahme der Existenz zweier verschiedener
maltosen rechtfertigt; die Hypothese steht daher schon aus die
Grunde auf schwachen Füssen. Sie erscheint um so überflüssi
als auch unter Zuhilfenahme derselben Thatsachen übrig bleiben,
durch sie nicht erklärt werden können. Hierher gehört die
Prior[2]) aufgefundene Erscheinung, dass alle Zuckerarten der
würze, insbesondere auch die Isomaltose, sowohl durch „Frohbe
wie durch „Saaz“ so gut wie vollständig vergoren werden, so
nur gewisse Bedingungen inne gehalten werden. Diese Bedingu
sind: Anwendung grosser Hefemengen, starke Lüftung und Entfern
der flüchtigen Gärungsprodukte. Bei Innehaltung dieser Kaut

[1]) Durch Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 2, p. 122, 1895.
[2]) Durch Chemikerzeitung 19, Repert. p. 167, 1895.

Digitized by Google

ielt Prior für Hefe „Frohberg" einen Vergärungsgrad von 95.9, Hefe „Saaz" einen solchen von 89.0. Auch hier bleibt die fferenz im Vergärungsgrad bestehen, obwohl im einen wie im anren Falle die gesamte Isomaltose vergoren ist. Es kann also möglich das Verhalten gegen eine hypothetische β-Isomaltose die sache der Verschiedenheiten in der Endvergärung durch die beiden eferassen sein. Schon in Irmischs Arbeit sind Versuche mitgeteilt, den gleichen Schluss rechtfertigen. Durch Diastasezusatz wird — e wir sahen — die Endvergärung von „Saaz" auf 70 hinaufgedrückt. rsetzt man jedoch Saazer Bier mit Diastase und Frohberghefe, so igt die Endvergärung auf 79. Denselben Impuls nach vorwärts, n „Saaz" durch Diastase empfängt, erhält auch „Frohberg". Verrt jetzt „Saaz" die Isomaltose, so vergärt „Frohberg" ein entrechendes Plus an Dextrinen; und diesen konstanten Unterschied r Endvergärung zeigen die beiden Hefen nicht nur gegen Bierirze, sondern auch gegen Rohrzucker. Auch das hat schon Irmisch 15 %igen Rohrzuckerlösungen konstatiert und Reinke[1]) hat es stätigt. Nach des letzteren Versuchen vergärt „Saaz" Dextrose llständig, wenn auch träge. „Frohberg" vergärt auch Invertzucker llständig, „Saaz" lässt immer einen Teil der Lävulose nvergoren zurück[2]).

Aus allem, was hier mitgeteilt wurde, geht klar hervor, dass s verschiedenartige Verhalten der beiden Heferassen nicht durch n Unvermögen der Saazer Hefe gegen gewisse Zuckerarten erklärt rden kann. Unter fast allen Bedingungen und unabhängig von der genwart eines bestimmten Zuckers ergibt „Frohberg" immer eine here Vergärung als „Saaz". Von diesem Standpunkte aus versuchte rzlich Prior[3]) eine Erklärung dieser Erscheinungen, die wenigstens ihren Grundgedanken viel Beachtenswertes enthalten dürfte. Prior eint, der Vorgang der Gärung verliefe im Innern der Hefezelle. Das scheint insofern berechtigt, als wenigstens die enzymische Spaltung der altose in zwei Moleküle Dextrose im Innern der Hefezelle ihren Ver-

[1]) Dinglers polyt. Journ. **289**, p. 83, 1893.

[2]) Bau (Dinglers Polyt. Journ. **297**, p. 238, 1895) glaubt übrigens diese gaben über die Gärwirkung der Hefe „Saaz" in Rohrzuckerlösungen nicht betigen zu können.

[3]) Ueber die Erklärung der Gärungserscheinungen. Forschungsberichte über bensmittel etc. **2**, p. 312—320, 1895. — Die Beziehungen des osmotischen uckes zu dem Leben der Hefe und den Gärungserscheinungen. Bayr. Brauerurn. **6**, p. 205—208 und 217—219, 1896.

Digitized by Google

lauf nimmt. Eine solche Spaltung geht nach Emil Fischers Unt
suchungen [1]) der Vergärung der Maltose voraus. Will man das
treffende Enzym gewinnen, so muss man nach Fischer die Hefe
Glaspulver verreiben, um die Zellen zu öffnen oder die zuvor getro
nete Hefe sehr fein zerreiben und mit Wasser ausziehen. Ein direk
wässriger Auszug frischer Hefe spaltet die Maltose nicht. Da
scheint bewiesen zu sein, dass Maltose erst auf dem Wege der Di
sion in das Zellinnere einwandern muss, ehe sie einer alkoholisch
Gärung anheimfallen kann. Aehnliche Verhältnisse scheinen n
C. J. Lintners [2]) Untersuchungen bei der Isomaltose vorzulieg
Dagegen kann die enzymische Spaltung des Rohrzuckers in Dextr
und Lävulose ausserhalb der Zelle verlaufen. Das Invertin, das d
selbe bewirkt, ist, im Gegensatz zu dem maltosespaltenden Enzy
diffusibel und kann durch wässrige Extraktion aus frischer Hefe
wonnen werden. Onimus [3]) hat das osmotische Vermögen des
vertins direkt nachgewiesen, indem er zeigte, dass, wenn sterilisie
Rohrzuckerlösung von Hefebrei durch eine Membran getrennt
dennoch Inversion erfolgt.

Prior verallgemeinert die — wie wir sahen — nur für
Maltose und Isomaltose nachgewiesene Thatsache, und setzt den E
tritt jedes Zuckers in das Innere der Hefenzelle auf osmotisch
Wege als Bedingung seiner Vergärung voraus. Ist diese Vora
setzung richtig, so muss die Durchdringlichkeit der Zellhaut, i
grössere oder geringere Eignung für den osmotischen Vorgang
Einfluss auf den Gärverlauf sein. Die leicht diffusiblen Kohlehydr
werden innerhalb gleicher Zeiten in grösseren Mengen durch die Z
haut wandern, als die schwerer diffusiblen. Die verschiedenen Zuck
arten werden daher verschieden schnell vergären; es wird von
schwer diffusiblen noch etwas übrig sein, wenn die leicht diffusib
schon vollständig vergoren sind. Endlich kann durch die Ansam
lung der Produkte der Gärung die Zusammensetzung der Gärflüss
keit so verändert werden, dass sie durch die Haut der Hefe ni
mehr diffundiren kann. Dieser Zustand wird bei manchen Ras
erst erreicht werden, wenn sämtlicher Zucker vergoren ist; bei
deren wird er bereits eintreten, wenn noch unvergorener Zucker üb
ist. Alle vorhin beschriebenen Erfahrungen über die Unterschi

[1]) Einfluss der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme. Ber. d. deut
chem. Gesellsch. **27**, p. 2985—2993 und 3479—3483, 1894.

[2]) Chemikerzeitung **19**, Repert. p. 6, 1895.

[3]) Dinglers polytechn. Journ. **297**, p. 236, 1895.

Digitized by Google

r Endvergärung bei den verschiedenen Heferassen lassen sich also anglos erklären, wenn man voraussetzt, dass sich diese Rassen in r Struktur ihrer Zellhaut unterscheiden. Soweit lässt sich in der at gegenwärtig kaum etwas gegen die Priorsche Theorie einnden; die speziellen Anwendungen, die ihr Urheber davon gemacht t, und die wir hier nicht näher berühren, bedürfen vermutlich noch er kritischen Sichtung.

Eine Heferasse von noch höherem Endvergärungsgrad als „Frohrg" beschrieben van Laer und Denamur[1]). Dieselbe stammt s der Brauerei von Logos & Co. in Rio de Janeiro; sie wird ogoshefe" genannt. Dieselbe erzielte in einer Würze, die von aaz" bis zu einem scheinbaren Endvergärungsgrad von 54, von rohberg" bis zu 63 vergoren wurde, unter denselben Bedingungen e scheinbare Endvergärung von 71. Durch Diastasezusatz wurde Vergärungsgrad bei allen drei Hefen erhöht. Auch unter rein züchteten obergärigen Bierhefen sind Rassen von verschiedener rgärungsgrenze aufgefunden worden, ebenso unter den Weinhefen. wisse Rassen unter diesen lassen einige Zehntelprozent unverrenen Zuckers mehr im Wein zurück als andere[2]).

Einen Unterschied zwischen allen obergärigen Heferassen einerts und allen untergärigen andererseits fand Bau[3]) in ihrem Verlten gegen Raffinose. Erstere spalten diese Zuckerart in Lävulose d Melibiose, ein Disaccharid, das aus einem Dextroserest und einem laktoserest sich zusammensetzt. Die Lävulose wird vergoren, die libiose bleibt unangetastet zurück. Untergärige Hefen vergären gegen die Raffinose vollständig.

Auf viele der erwähnten Unterschiede der Heferassen in ihrem rhalten gegen verschiedene Zuckerarten hat man Verfahren zur alytischen Trennung der einzelnen Zucker zu begründen versucht. erscheint zweifellos, dass dieses Prinzip der „physiologischen nalyse" in einzelnen Fällen recht wohl mit Nutzen angewendet rden kann. Einer allgemeinen Einbürgerung hat es sich bisher ch nicht zu erfreuen.

Wie die Heferassen in ihrem Verhalten gegen die Zuckerarten d mit Bezug auf die Vergärungsgrenze Unterschiede aufweisen, so

[1]) Notice sur une levure à atténuation-limite très élevée. Moniteur scienque [4] 9, p. 499—503, 1895.

[2]) C. Amthor, Ueber Weinhefen. Zeitschr. f. angew. Chemie 1889. p. 5.

[3]) Ueber Melitriose und deren quantitative Bestimmung. Chemikerzeitung p. 1794—1799, 1894.

Digitized by Google

differieren sie auch in Beziehung auf alle anderen Verhältnisse, bei der Gärung in Betracht kommen. E. Borgmann[1]), der ersten chemischen Untersuchungen an Bieren angestellt hat, die Grossbetriebe mit Hefereinkulturen gebraut waren, fand, dass solcher Biere, die jedes mit einer anderen Heferasse erzeugt wa in ihrem chemischen Charakter sich deutlich verschieden erwie Gleichzeitig zeigte er, dass derartige Biere relativ viel ärmer an cerin waren, als die gewöhnlichen Biere, die mittels eines Gemis verschiedener Hefearten hergestellt werden. Bei letzteren schw nach Borgmanns damaligen Erfahrungen das Verhältnis des A hols zum Glycerin von 100 : 5,50 bis 100 : 4,14. Bei den be Reinhefebieren betrug dieses Verhältnis 100 : 2,63, bezw. 100 : Ebenso fand Amthor[2]) bei seinen bereits erwähnten Brauversu im kleinen bei den mit reingezüchteten Bierhefen gewonnenen Bi das betreffende Verhältnis in den Grenzen 100 : 1,66 bis 100 : Die Thatsache einer geringen Glycerinproduktion bei Reinhefegärun ist auch bei Vergärungen sterilisierten Mostes mit reingezücht Weinhefe beobachtet worden. So schon durch Amthor[3]) sel vor allem aber neuerdings im Verlauf der sehr umfangreichen Arbe von Wortmann[4]). Wir schicken voraus, dass im Wein, wie er d spontane Gärung des Mostes erhalten wird, Glycerin und Alkohol kaum beachtenswerten Ausnahmen in einem Verhältnis stehen, innerhalb 7 : 100 und 14 : 100 schwankt. Anders bei den Reinzu gärungen! In einer ersten Versuchsreihe vergor Wortmann selben sterilisierten Rosinenmost mit 27 verschiedenen reinen W hefen. Bei 23 derselben blieb das Glycerin-Alkohol-Verhältnis u dem Minimum von 7 : 100 zurück. Die absolute Menge des gebild Glycerins schwankte von 0,52 g bis 0,73 g in 100 ccm des entstand Weines. Noch viel auffallender sind die Ergebnisse der zweiten suchsreihe. Hier wurden 41 verschiedene sterilisierte Traubenm jeder mit denselben zwei verschiedenen Weinheferassen, 25 d auch mit einer dritten Rasse in gleicher Weise vergoren. So wu 107 verschiedene Weine erhalten. Nur sechs davon zeigten Glycerinverhältnis von 7 : 100 und mehr. Alle übrigen blieben daru

[1]) Zur chemischen Charakteristik durch Reinkulturen erzeugter Biere. schr. f. analyt. Chem. **25**, p. 532—535, 1886.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **12**, p. 64—71, 1888.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 5.

[4]) Untersuchungen über reine Hefen. Landw. Jahrbücher **21**, p. 901— 1892 und **23**, p. 536—585, 1894.

Digitized by Google

Bei 17 schwankte es von 6,00 bis 6,99 : 100, bei 55 von 5,00 bis 6,99 : 100, und bei den übrigen 29 kamen auf 100 Teile Alkohol weniger als 5 Teile Glycerin. Das niedrigste beobachtete Verhältnis betrug 3,85 : 100.

Man kann aus den mitgeteilten Untersuchungen den Schluss ableiten, dass die reingezüchteten Heferassen in der Glycerinproduktion sich nicht nur voneinander unterscheiden, sondern auch ein von den Hefemischungen durchaus abweichendes Verhalten zeigen. Es ist eine charakteristische Eigenschaft eines durch absolute Reinkultur erhaltenen Bieres oder Weines, relativ arm an Glycerin zu sein. Eine Erklärung dafür, warum im Gegensatz hiezu durch die physiologische Konkurrenz mehrerer Heferassen die Glycerinbildung im Verhältnis zum Alkohol vermehrt wird, ist bisher noch nicht versucht worden. Es muss übrigens bemerkt werden, dass — soweit Versuche von Thylmann und Hilger[1]) einen Schluss zulassen — ein solcher prinzipieller Unterschied von Mischhefe und Reinzuchthefe, wie er im Verhalten gegen Würze und Most zu Tage tritt, bei der Vergärung von Zuckerlösungen nicht zu bestehen scheint.

Auch in allen anderen Beziehungen ist die geleistete chemische Arbeit von der Heferasse abhängig. Das gilt insbesondere auch von der Bildung der eigentlichen Hauptprodukte der Gärung: des Alkohols und der Kohlensäure. In Wortmanns Versuchen mit dem Rosinenmost schwankte der Alkoholgehalt der mit 27 verschiedenen Heferassen unter sonst gleichen Gärungsbedingungen erhaltenen Weine zwischen 9,24 und 10,85 Gewichtsprozent. Die im Verlaufe der Gärung aus je 100 ccm Most erzeugten Kohlensäuremengen lagen zwischen 10,20 und 10,65 g. Ein Zusammengehen dieser Schwankungen zwischen der Produktion von Kohlensäure einerseits und von Alkohol andererseits, etwa derart, dass sie gleichzeitig ansteigen und abfallen, lässt sich dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht entnehmen.

Von den Nebenprodukten der alkoholischen Gärung sind es insbesondere die freien Säuren, die — obwohl nur in geringen Mengen entstehend — den Geschmack des erhaltenen Produktes sehr wesentlich beeinflussen. Ausser der Bernsteinsäure, deren Auftreten als regelmässiges Produkt der Alkoholgärung bekanntlich Pasteur näher studierte, bilden sich insbesondere auch leicht flüchtige Säuren. Man

[1]) Ueber die Produkte der alkoholischen Gärung mit spezieller Berücksichtigung der Glycerinbildung. Archiv f. Hygiene 8, p. 451—467, 1889.

Digitized by Google

beobachtet sie auch bei Gärungen, die im Pasteurkolben mit Reinzuchthefe angestellt werden. Ihre Entstehung gehört daher zweifellos zum Bilde der normalen alkoholischen Gärung. Andererseits ist es selbstverständlich, dass nicht immer die ganze Menge der in den alkoholischen Getränken sich findenden Säuren, insbesondere der Essigsäure und Milchsäure, auf diesem Wege entstanden ist. Diese können vielmehr, namentlich sobald sie in grösseren Mengen auftreten, ihren Ursprung einer direkten Infektion mit spezifischen Bakterien verdanken. Bereits Borgmanns Analysen zweier Reinhefebiere zeigen wesentliche Unterschiede in der Menge an freien Säuren. Versuche, die Prior[1]) mit 17 verschiedenen rein gezüchteten Bierheferassen anstellte, ergaben gleichfalls sehr namhafte Schwankungen und zwar sowohl in Beziehung auf die nichtflüchtigen Säuren, als auch in Beziehung auf die flüchtigen. Die Menge der ersteren, berechnet als Bernsteinsäure, lag zwischen 0,012 und 0,032 g in 100 ccm vergorener Würze; die der letzteren, berechnet als Essigsäure, zwischen 0,013 g und 0,035 g in 100 cm. Diesen Resultaten sind die von Amthor[2]) mit Weinhefen erhaltenen völlig conform. Aus einem sterilisierten Most von 0,003 g flüchtiger Säure in 100 ccm (berechnet als Essigsäure) wurden mit verschiedenen Heferassen Weine erhalten, deren Gehalt an flüchtiger Säure zwischen 0,015 und 0,081 g in 100 ccm schwankte.

Allenthalben, wo wir hinsehen, gewahren wir so Unterschiede in der chemischen Arbeit der verschiedenen Heferassen. In gleichem Masse sind auch die sonstigen Gärungsphänomene, die mit dem rein chemischen Vorgange nicht in direktem Zusammenhange stehen, von der angewendeten Heferasse abhängig. Das gilt in gleicher Weise von der Gärdauer, wie von der Schaumbildung, von der Schnelligkeit der Klärung am Schlusse der Hauptgärung, wie von dem makroskopischen Aussehen, der Struktur und schliesslich auch der Menge der neugebildeten Hefe.

Die Heferassen behalten die erwähnten Unterschiede in ihrem physiologischen Verhalten bei, auch wenn die Zusammensetzung des gärenden Substrates innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Das geht insbesondere aus Wortmanns Arbeit über die Weinhefen hervor. Wir haben schon weiter oben gehört, dass er 41 verschiedene sterilisierte Traubenmoste durch drei der von ihm isolierten Weinheferassen vergoren hat. Das Gärmaterial stammt aus den verschiedensten deutschen

[1]) Chemikerzeitung **19**, Repert. p. 72, 1895.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, p. 5.

Digitized by Google

Weinbaugebieten: aus dem Elsass, von der Mosel, der Ahr, der Nahe, aus der Pfalz, aus Rheinhessen, dem Rheingau und aus Franken. Es wies in seiner chemischen Zusammensetzung ziemlich grosse Differenzen auf. Trotzdem erwiesen sich die spezifischen Unterschiede der Hefen beim Wechsel des Gärmaterials im grossen und ganzen als konstant. Das gilt hauptsächlich in Beziehung auf Hefevermehrung, Verbrauch von Extraktstoffen bei der Gärung, Glycerinproduktion und — wenn auch minder deutlich ausgeprägt — in Beziehung auf die Menge des gebildeten Alkohols. Freilich nicht so, dass dieselbe Hefe in allen 41 Fällen etwa mehr Extraktstoffe bei der Gärung verbraucht hätte als eine bestimmte andere. Doch traf dies beispielsweise in dieser Beziehung in 36 Fällen — also der stark überwiegenden Mehrzahl — zu. Man kann auf Grund der Wortmannschen Versuche sagen, dass Umprägungen der einmal festgestellten Rasseeigentümlichkeiten mit dem Wechsel der Zusammensetzung des Nährsubstrates, so lange sich dieser innerhalb der in der Praxis vorkommenden Grenzen hält, zu den Ausnahmen gehören werden. In der Regel wird vielmehr dieselbe Heferasse in verschiedenen Mosten, und wohl auch in verschiedenen Würzen und Maischen, Gärungen hervorrufen, in denen sie ihre charakteristischen Eigenschaften in gleicher Weise äussert. Es ist selbstverständlich, dass trotzdem nicht absolut gleiche Gärungsprodukte erhalten werden. Aus einem zuckerarmen Moste wird auch die mehr Alkohol produzierende Hefe geringere absolute Mengen davon bilden, als eine weniger produzierende aus zuckerreichem Moste.

Man hat bisher davon abgesehen, das grosse Chaos der Heferassen in ein botanisches System einzuzwängen, obwohl man mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Merkmale im stande ist, sie mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden. Ein Versuch in dieser Richtung würde auch zur Zeit vergeblich sein. Man hat sich vielmehr mit einer Gruppierung der Rassen mit Rücksicht auf ihre praktische Verwendung begnügt. Hansen selbst unterscheidet zunächst nur zwischen „Kulturhefe“ und „wilder Hefe“. Unter ersterer versteht er nicht etwa, wie man irrtümlich zuweilen meint, in Reinkultur gezüchtete; für solche ist der Name „Reinzuchthefe“ üblich. Als Kulturhefen bezeichnet er vielmehr solche, die in der Technik in bewusster Weise nach stets gleichen Grundsätzen weiter gezüchtet werden, ganz abgesehen davon, ob sie rassenrein sind oder nicht. Die Stellhefe unserer Untergärungsbrauereien, die seit langen Zeiten unter gleichen Bedingungen am Schluss der Hauptgärung nach dem

Digitized by Google

Abzapfen des Bieres zu neuer Würze von gleicher Zusammensetzung gebracht wird, um diese in Gärung zu versetzen, ist eine Kulturhefe. Zu den wilden Hefen gehören die in der Luft oder die auf der Schale der Weintrauben vorkommenden Saccharomyceten. Die Kulturhefen und wilden Hefen stehen also zu einander in derselben Beziehung, wie die Haustiere zu den wild lebenden Tieren der gleichen Art, wie Gestütspferde zu den frei lebenden Pferden der südamerikanischen Steppen, wie die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen zu ihren wild wachsenden Schwestern. Jörgensen[1]) gruppiert die Hefen in untergärige und obergärige und unterscheidet diese wieder, je nachdem sie schnell und langsam klären, sowie nach dem durch sie zu erreichenden Vergärungsgrad, in mehrere Abteilungen. Bau[2]) macht den Versuch einer physiologischen Klassifikation der Bierhefen. Er stellt vier Gruppen auf: Typus Frohberg obergärig, Typus Saaz obergärig, Typus Frohberg untergärig und Typus Saaz untergärig. Als Hauptmerkmal benützt er das verschiedene Verhalten gegen die hypothetische β-Isomaltose. Nach dem, was oben hierüber mitgeteilt worden ist, wird man dieser Klassifikation grosse Bedenken entgegenbringen müssen. Will[3]) hat sich ausserdem prinzipiell gegen eine Einteilung aus rein physiologischen Gesichtspunkten ausgesprochen, die das morphologische und entwickelungsgeschichtliche Moment gar nicht berücksichtigt. Er erinnert mit Recht daran, dass weder für „Frohberg", noch für „Saaz" bisher Sporenkurven mitgeteilt sind und hält es für zweifelhaft, ob — wenn erst die für die Systematik wertvollen Momente studiert sind — ihnen der Charakter von Typen bleiben kann.

Welche Bedeutung haben nun all diese Resultate wissenschaftlicher Forschung, von denen wir bisher gesprochen haben, für die Praxis der Gärungsgewerbe gewonnen? Ehe wir diese Frage beantworten, müssen wir einer äusserst wichtigen Entdeckung Hansens gedenken, die er unmittelbar nach der Herstellung seiner ersten Reinkulturen machte und die ihn veranlasste, mit aller Energie die Anwendung rein gezüchteter Hefe im Grossbetriebe der Brauereien anzustreben. Er fand[4]) im Gegensatze zu Pasteur, dass die Krankheiten

[1]) Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. 3. Aufl. Berlin 1892. p. 165.

[2]) Der Sammelbegriff Saccharomyces cerevisiae. Durch Dinglers polytechn. Journ. **297**, p. 237, 1895.

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, p. 100, 1895.

[4]) Maladies provoquées dans la bière par des ferments alcooliques. Résumé du compte-rendu etc. **2**, p. 52—59, 1883 und Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie **2**, p. 41—105. München 1892.

Digitized by Google

des Bieres nicht ausschliesslich durch Bakterien veranlasst werden, sondern unter Umständen auch durch echte Saccharomyceten hervorgerufen werden können. Zu diesen „Krankheitshefen", wie er sie nennt, gehören z. B. der S. ellipsoideus II und der S. Pastorianus III, deren Sporenkurven wir vorhin mitgeteilt haben. In ihnen erkannte er die Ursache einer sehr gefürchteten Bierkrankheit, der sogenannten Hefetrübung. Sie äussert sich darin, dass das in den kalten Lagerkellern gelagerte klare und scheinbar fehlerfreie Bier leicht einen Hefebodensatz bildet, sobald es einige Tage bei höherer Temperatur, etwa Zimmerwärme, verweilt. Bei der geringsten Bewegung wird dieser Bodensatz aufgerüttelt und trübt das Bier. Dasselbe ist bei starker Entwickelung der Krankheit schon ein paar Tage nach dem Abziehen auf die Zapffässer oder in Flaschen völlig ungeniessbar. Hansens Untersuchungen zeigten, dass die genannten beiden Heferassen die Krankheit veranlassen, wenn sie zu Beginn der Hauptgärung im Bier zugegen sind, also mit der Stellhefe der Würze zugegeben werden. Selbst wenn die Krankheitshefe nur $^1/_{41}$ der Stellhefe ausmacht, kann die Krankheit noch eintreten. Eine andere Krankheitshefe ist der Saccharomyces Pastorianus I, von dem wir ebenfalls schon gesprochen haben. Ist er in der Stellhefe vorhanden, so lässt bereits die gärende Würze am Ende der Hauptgärung einen unangenehmen Geruch und bitteren Geschmack erkennen. Diese üblen Eigenschaften sind im fertigen Biere noch stärker ausgeprägt. Hansens Untersuchungen haben ergeben, dass in beiden Fällen, bei der Hefetrübung und der Geschmacksverderbnis, die Krankheitshefen nur bei Beginn der Hauptgärung gefährlich sind. Eine später erfolgende Infektion ruft keine Bierkrankheiten hervor. Dieselben lassen sich also vermeiden, wenn man dafür sorgt, dass Krankheitshefen in der Anstellhefe nicht vorhanden sind und wenn man zu gleicher Zeit die Möglichkeit fern hält, dass sich die Würze auf anderem Wege, etwa aus der Luft, damit infiziert. In ähnlicher Weise wie Hansen haben auch andere Forscher: Grönlund, Kokosinski, Lasche, Will, Krieger, Windisch und Lindner die Ursachen bestimmter Bierkrankheiten auf die Wirkung spezifisch wirkender Saccharomycesrassen zurückführen können.

So war denn der Brauereitechnik in ganz ausgesprochener Weise die Notwendigkeit geboten, rein gezüchtete Hefen zu verwenden, wenn sie sich vor dem Auftreten von Bierkrankheiten schützen wollte. Es genügte nicht — wie Pasteur gemeint hatte — die Bakterien fern zu halten. Bakterienfreie Hefe kann eben immer noch Krankheitshefen enthalten; es müssen auch diese aus der Stellhefe entfernt

Digitized by Google

werden. Es kann sich nur noch um die Frage handeln, ob das a genügt, ob es hinreichend ist, eine Mischung verschiedener Hefera zu benützen, unter denen sich keine einzige Krankheitshefe befi oder ob die Anwendung einer Hefe, die nur Individuen einer zigen Rasse enthält, geboten erscheint. Hansens Versuche, di Grossbetriebe angestellt sind, gestatten die Beantwortung dieser F Hansen mischte zwei rein gezüchtete Unterheferassen, die jede sich ein normales, sich gut klärendes und haltbares Bier gaben. Mischungen benützte er als Stellhefe. Das erhaltene Bier klärte nicht gut, es zeigte stellenweise schwache Hefetrübung, und die barkeit desselben war nicht befriedigend. Es ergibt sich hie die merkwürdige Thatsache, dass in Mischungen eine sonst sich mal verhaltende Brauereihefe als Krankheitshefe wirken kann. Es also einzig und allein richtig eine einheitliche, rein züchtete Heferasse als Stellhefe zu verwenden.

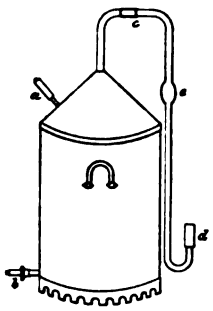
Sollte dieser berechtigten Forderung im Grossbetriebe der Bra Rechnung getragen werden, so musste zunächst die Aufgabe g werden, Reinzuchthefe in hinreichend grossen Quantitäten zustellen. Hansen[1]) hat auch hiezu Wege gefunden und App konstruiert. Die Darstellung geht immer von einer Reinkultu kleinen aus, die in der früher beschriebenen Weise im Pasteurko ausgehend von einer einzigen Zelle, hergestellt wird. Man kann s Reinkulturen, wenn man sie nicht gleich benützen will, aufbewa indem man sie in 10%ige Rohrzuckerlösung bringt. In ders hält sich die Hefe jahrelang unverändert und ohne ihre Lebensfähi einzubüssen. Die sogenannten Hefesammlungen der grossen Reinz anstalten werden wohl ausschliesslich so aufbewahrt. Eine der Sa lung entnommene Hefe muss nur vor der Benützung durch eine K in Bierwürze aufgefrischt werden. Der Inhalt dieser kleinen K wird in vier gläserne Pasteurkolben von 1¼ l Inhalt verteilt, mit sterilisierter gehopfter Bierwürze gefüllt sind. Ihren Inhalt t lässt man eine Woche der Gärung. Dann hat sich bereits bemerkenswerte Menge Hefe auf dem Boden abgesetzt. Allein reicht noch nicht zur Uebertragung in den Grossbetrieb aus. sie genügend zu vermehren, überträgt man den Inhalt eines j Kolbens in ein anderes Gärgefäss, das je 7 l sterilisierter Würze

[1]) Fabrication en grand de la levure pure. Résumé du compte-rendu 2, p. 179—187, 1888 und Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindust p. 20—53. München 1888.

Digitized by Google

ält. Diese neuen Gefässe bestehen aus verzinntem Kupfer und sind ihrer Konstruktion den Pasteurkolben nachgebildet. Man nennt e gewöhnlich „Carlsberger Kolben"; Fig. 7 stellt einen solchen ar. Ein derartiger Kolben wird zunächst durch Auskochen mit Vasser sterilisiert und dann, nachdem das Wasser durch Oeffnen des uetschhahnes b abgelassen ist, mit Würze gefüllt, die durch längeres eden ebenfalls sterilisiert wird. Während des darauffolgenden Abühlens muss das S-förmige Rohr durch eine Flamme stark erhitzt erden, da ein blosses Verstopfen seiner Mündung it Baumwolle nicht zur Sterilisation der eindrinenden Luft ausreichen würde. Nach beendigter bkühlung lässt man den Apparat noch eine Zeit ng stehen, da es für den Verlauf der folgenden perationen sehr günstig ist, wenn die Würze Gegenheit hat Luft zu absorbieren. Zu der so gefteten Würze wird dann in der uns bekannten eise die ganze Hefe aus je einem Pasteurkolben rch die Oeffnung a hinzugegeben. Sie gerät in ärung, und nach 8 Tagen ist soviel Hefe neu bildet worden, dass der Inhalt unserer vier rlsberger Kolben genügende Stellhefe für 1 hl ürze darstellt. Man kann damit im Gärkeller der Brauerei direkt ne solche Würzmenge anstellen und später, sobald sich der erste eisse Schaum — die ersten „Kräusen", wie der Brauer sagt — zeigt, n Inhalt des Gärbottichs mit der 3- bis 4fachen Menge frischer ürze mischen. Die bei dieser Gärung erzielte Hefe kann dann als ellhefe für neue Gärungen dienen.

Fig. 7.



Carlsberger Kolben.

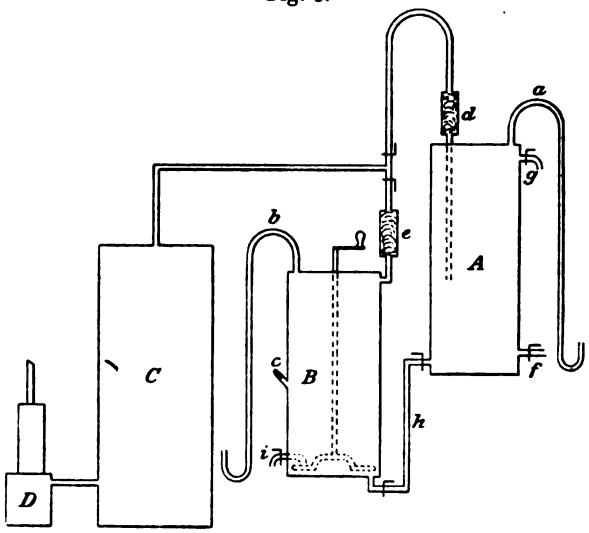
Es ist klar, dass die Hefe im Betriebe immer der Infektion mit lden Hefen, eventuell mit Krankheitshefen ausgesetzt ist. Sie wird her, wenn sie einige Gärungen durchgemacht hat, nicht mehr rein n und durch neue ersetzt werden müssen. Es wäre sehr umständlich, oft, als es der Betrieb erfordert, die neue Hefe jedesmal auf dem en beschriebenen Wege in Pasteurkolben und Carlsberger Kolben ranzüchten zu müssen. Hansen konstruierte daher in Gemeinschaft t Kühle, dem Direktor der Brauerei Alt-Carlsberg, einen Apparat r kontinuierlichen Weiterzüchtung von reiner Hefe. In Fig. 8 ist e schematische Skizze dieses sogenannten „Reinzuchtapparates" edergegeben. Der Apparat besteht aus vier Teilen: dem Würzelinder A, dem Gärcylinder B, dem Luftbehälter C und der Luftmpe D. Die durch letztere angesaugte Luft wird filtriert und dadurch

Digitized by Google

keimfrei gemacht und dann mit 1 bis 4 Atmosphären Ueberdr
den Behälter C gedrückt. Der Würzecylinder und der Gärcy
sind nichts anderes als in grösstem Massstab ausgeführte Pas
kolben. Man erkennt leicht die S-förmigen Rohre a und b,
bei B auch den zweiten Hals c. Beide Cylinder kommuniziere
dem Luftbehälter durch eine Röhrenleitung. In diese ist für
der Cylinder ein Baumwollfilter (d und e) eingeschaltet. Der
cylinder ist ausserdem noch mit einem Rührwerk versehen.

Vor Inbetriebsetzen sterilisiert man den ganzen Apparat

Fig. 8.



Schematische Skizze des Hefereinzuchtapparates von Hansen und Kül

Ausdämpfen. Den Gärcylinder lässt man allmählich sich abk
und beendigt schliesslich die Kühlung durch Ueberrieseln mit k
Wasser. Der Würzecylinder wird am Schluss des Ausdämpfens
die an seinem Boden befindliche Leitung f mit Würze beschickt.
selbe ist im Sudhaus auf Siedetemperatur erhitzt worden; wenn
sie dem Apparat möglichst heiss zuführt, so ist eine weitere S
sation nicht notwendig. Die Füllung geschieht bis zum Ueber
des Hahnes g, dann werden f und g geschlossen. Der Cylinder
170 l Würze. Nun bläst man vom Luftbehälter C aus steril
Luft durch das Filter d eine Stunde lang in die Würze ein, um
zu lüften. Die eingeblasene Luft entweicht natürlich durch das R
Ist die Würze genügend gelüftet, so kühlt man sie durch Ueber

Digitized by Google

s Cylinders mit kaltem Wasser auf 10° ab. Dann lässt man einen
il durch die Leitung h in den Gärcylinder übertreten, so dass dieser
s zu seinem seitlichen Ansatzrohre c damit gefüllt ist. Hierauf säet
an durch dieses Rohr c die in Carlsberger Kolben herangezüchtete
efe in die Würze ein, schliesst c wieder und bringt, nachdem man
ngerührt hat, den Rest der Würze noch hinzu. Jetzt beginnt die
ärung und mit ihr die Hefevermehrung. Die entwickelte Kohlen-
ure entweicht durch das Rohr b. Nach 10 Tagen hat sich das Bier
klärt und die Hefe sitzt auf dem Boden. Man lässt zunächst das
er durch den Hahn i ab. Zugleich drückt man durch das Filter e
ft von B aus durch den Cylinder, um ein Eintreten der verun-
inigten Aussenluft durch b zu verhindern. Im Würzecylinder muss
ittlerweile wieder frische Würze gelüftet, abgekühlt, kurz für die
ärung fertig gemacht worden sein. Von dieser lässt man nach dem
bzapfen des Bieres etwas in den Gärcylinder übertreten, rührt
mit die abgesetzte Hefe auf und zapft diesen Hefebrei durch den
ahn i ab. Man benutzt ihn direkt als Stellhefe. — Man hat im
rigen nur den Gärcylinder wieder mit Würze zu füllen. Der zurück-
bliebene Rest der Hefe setzt diese in Gärung und vermehrt sich
bei, so dass wieder neue Stellhefe abgezapft werden kann. — So
beitet der Apparat in der That kontinuierlich. Unsere Skizze und
eschreibung konnte nur ein Schema von seiner Einrichtung geben,
llte nur das Grundprinzip desselben erläutern. In der Wirklichkeit
d eine grosse Zahl feiner Detailkonstruktionen an ihm angebracht,
d sind bei seinem Gebrauch eine Anzahl Vorsichtsmassregeln uner-
slich, die hier gar nicht erwähnt wurden. Beides führt dazu, die
öglichkeit einer Infektion fast vollständig auszuschliessen.

Ausser diesem ersten Hefereinzuchtapparate sind noch einige
dere Konstruktionen in Gebrauch. Sie unterscheiden sich von der
n Hansen und Kühle angegebenen hauptsächlich dadurch, dass
statt zweier grosser Gefässe, eines besonderen Würzecylinders und
es Gärcylinders, nur eines besitzen. Nachdem die Gärung in
mselben beendigt und das Bier abgezapft ist, wird ein Teil der
bildeten Hefe in ein besonderes kleines Hefegefäss übergeführt.
sselbe ist mit dem Apparate dauernd verbunden und — wie natür-
h auch alle anderen Teile desselben — sterilisiert und gegen In-
ktion geschützt. Dann erst entnimmt man die Hauptmenge der
efe, die man in üblicher Weise als Stellhefe verwendet. Hierauf
llt man den Apparat mit frischer Würze, kühlt und lüftet dieselbe
d bringt sie alsdann durch Hinzufügung der im Hefegefäss befind-

Digitized by Google

lichen Hefe in Gärung. So ist der Apparat von Bergh und gensen[1]) eingerichtet; das gleiche Prinzip wird auch bei den b Apparaten von Lindner[2]), dem kleinen wie dem grossen angewe Letztere gestatten ausserdem die Würze im Apparate selbst durch kochen zu sterilisieren. Bei ihnen versieht auch die Durchlüft vorrichtung gleichzeitig die Stelle eines Rührwerks.

Die beschriebenen Apparate, und neben ihnen auch einige an hier nicht erwähnte Konstruktionen, haben sämtlich Eingang i Praxis gefunden. Sie scheinen ihre Aufgabe alle in gleich guter V zu erfüllen, so dass es mehr Sache persönlicher Liebhaberei ode sonderer örtlicher Verhältnisse sein dürfte, welchem derselben man Vorzug geben wird. Schon 1892 konnte Hansen[3]) 149 Braue anführen, die derartige Reinzuchtapparate in Betrieb hatten. Dar befanden sich allein in Deutschland 65 Untergärungs- und 2 O gärungsbrauereien.

Neben diesen Betriebsstätten gibt es noch eine grosse A anderer, die gleichfalls Reinzuchthefe verwenden. Sie vermehren selbe jedoch nicht in eigenem Betriebe, sondern sie benützen d der vorhin beschriebenen Weise in Carlsberger Kolben herangezüc Hefe, die sie meist käuflich beziehen, direkt zur Anstellung kl Gärbottiche. Die Zahl dieser Brauereien übersteigt zweifellos erwähnte Zahl derjenigen um ein vielfaches, die eigene Reinz apparate aufgestellt haben. Man kann behaupten, dass die An dung rein gezüchteter Stellhefe in allen Bier produzierenden Lä heute zur Thatsache geworden ist. Von Jahr zu Jahr noch me sich die Betriebe, die das neue System aufnehmen.

Will eine Brauerei mit Erfolg Reinzuchthefe benutzen, so sie drei Gesichtspunkte im Auge zu behalten. Sie muss eine geeig Heferasse verwenden; sie muss im stande sein, die Reinheit i Stellhefe fortlaufend zu controlieren und sie muss schlies die Würze vor einer Infektion mit fremden Mikroorganis schützen. Es ist selbstverständlich, dass nicht jede beliebige H rasse sich für den Betrieb einer Brauerei eignet. Das geht s aus dem hervor, was wir über die Unterschiede in der chemis

---

[1]) A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. 3. Berlin 1892. p. 188.

[2]) Mikroskopische Betriebscontrole in den Gärungsgewerben. Berlin p. 80—93.

[3]) Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie 2, p. 106- München 1892.

Digitized by Google

Arbeit der Rassen gehört haben. Es ist nicht gleichgiltig, ob man z. B. hoch oder niedrig vergärende, viel oder wenig Säure, viel oder wenig Glycerin produzierende Hefe verwendet. Es wäre grundfalsch, wollte eine Brauerei, die bisher mit Mischhefe gearbeitet hat und nun zur Reinzuchthefe übergehen will, sich eine beliebige Heferasse, die anderwärts zur Zufriedenheit gearbeitet hat, schicken lassen und sie benützen. Sie liefe dann Gefahr, auf einmal ein Bier zu erzeugen, das in seinem ganzen Charakter von dem bisher hergestellten verschieden ist und das von den seitherigen Konsumenten nicht mehr als ein gleichartiges Getränke anerkannt würde.

Auch kann es vorkommen, dass eine Heferasse, die aus einer Brauerei in eine andere verpflanzt wird, in dieser ganz andere Lebensbedingungen vorfindet, als die, an welche sie bisher gewöhnt war, z. B. eine Würze von anderer Beschaffenheit oder eine wesentlich andere Gärführung. Dann kann die Hefe unter Umständen ganz neue und unerwünschte Eigenschaften annehmen, da ja, wie wir sahen, die Rasseeigenschaften ein Korrelat der Lebensbedingungen sind. Eine solche Degeneration wird natürlich nicht auf einmal erfolgen, sondern erst allmählich. In der That sind entsprechende Fälle aus der Praxis bekannt geworden. So hat z. B. eine Reinzuchthefe, die 2 Jahre lang im Betriebe zur vollständigen Zufriedenheit arbeitete, dann — trotz weiterer absoluter Reinheit — derartige Eigenschaften angenommen, dass sie verworfen werden musste [1]). Der richtigste Weg, um solche Uebelstände zu vermeiden, wäre der, aus der bisher benützten Mischhefe die vorwaltende Rasse durch Reinkultur zu isolieren und diese zu verwenden. Freilich sind auch so Aenderungen im Charakter des Bieres nicht völlig ausgeschlossen, doch werden sie minder auffallend sein. Man befolgt jedoch dieses theoretisch richtigere Verfahren durchaus nicht immer. Viele Brauereien benutzen vielmehr Heferassen, die aus anderen Betriebsstätten stammen und die ihnen um ihrer allgemeinen Eigenschaften willen passend erscheinen. Es lässt sich nicht leugnen, dass auch dieser theoretisch minder richtige Weg vielfach zu glänzenden Erfolgen geführt hat. Die Auswahl einer geeigneten Heferasse bietet in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten; sie lässt sich nach Anstellung zweckmässig angeordneter Betriebsversuche mit einiger Sicherheit treffen.

Nicht ganz so günstig liegen die Verhältnisse in Beziehung auf die zweite Anforderung des Grossbetriebes: die Controle der Betriebs-

[1]) Vergl. H. Seyffert, Chemikerzeitung 20, Repert. p. 195, 1896.

Digitized by Google

hefe auf ihre Rassenreinheit. Methoden, die nach allen Richt
hin befriedigen, fehlen uns noch vollständig, doch besitzen wir weni
eine, die uns die Prüfung auf Gegenwart oder Abwesenheit de
wichtigsten Krankheitshefen: des S. Pastorianus I, des S. Pastorian
und des S. ellipsoideus II gestattet. Sie ist von Hansen ange
und von Holm und Poulsen[1]) näher studiert worden. Dies
genannte „Analyse der Hefe" beruht auf der Ascosporenbil
Dieselbe erfolgt bei den drei genannten Krankheitshefen, wie auc
der von uns mitgeteilten Tabelle[2]) ersehen werden kann, bei 2
binnen 25 bis 28 Stunden. Eine Anzahl guter untergäriger Bra
heferassen bildet ihre Sporen bei derselben Temperatur erst in 5 T
Man kann demnach eine Infektion dieser letzteren mit einer de
Krankheitshefen erkennen, indem man eine Gipsblockkultur bei 2
anlegt. Man untersucht die Kultur nach Ablauf von 30 St
mikroskopisch. Sind auch nur ganz vereinzelte Sporen in der
zugegen, so ist der Verdacht der Gegenwart fremder Hefer
eventuell einer der drei gefährlichen, gerechtfertigt. Holm
Poulsen zeigten, dass eine Verunreinigung der Stellhefe selb
einem halben Prozent der Krankheitshefen auf diese Weise e
werden kann. Es gibt jedoch andererseits eine ganze Anzahl
Brauereiunterhefen, die selbst bei 25° C. innerhalb der angege
Zeit Sporen bilden. Sie können also nicht bei 25° C. ana
werden. Es hat sich gezeigt, dass eine Verunreinigung dieser H
durch eine Cultur bei 15 bis 16° C. ermittelt werden kann.
Krankheitshefen haben ihre Sporen bei dieser Temperatur sicher
Ablauf von 72 Stunden gebildet, während die betreffenden Kultu
frühestens nach 82 bis 90 Stunden damit beginnen; meist jedoch
später. Für die bisher in der Praxis angewendeten Untergär
rassen hat sich diese Methode der Prüfung als ausreichend erw
Sie kann nach Jörgensen[3]) in ungefähr gleicher Weise auc
Analyse der Brauereioberhefe dienen. Sollten noch brauchbare K
heferassen aufgefunden werden, deren Sporenkurve bei keine
beiden Temperaturen sich genügend von der der Krankheitshefen

---

[1]) Jusqu'à quelle limite peut-on, par la méthode de M. Hansen, co
une infection de „levure sauvage" dans une masse de levure basse de Sa
myces cerevisiae? Résumé du compte-rendu etc. 2, p. 88—91, 1886 und 2,
bis 142, 1888.

[2]) Vergl. p. 414.

[3]) Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. 3. Aufl. Berlin 1892.

Digitized by Google

heidet, so wird man dennoch von Fall zu Fall eine geeignete mperatur ausfindig machen, bei der die Analyse erfolgen kann.

Die dritte Forderung, die bei einer erfolgreichen Anwendung Reinhefe im Brauereibetriebe erfüllt werden muss: das Fernhalten er Infektion, ist schon von Pasteur aufgestellt worden. Um zu rstehen, an welcher Stelle hierzu mit Vorsichtsmassregeln eingegriffen rden muss, ist es nötig, dass wir uns in ganz grossen Zügen den ng der Würzebereitung in das Gedächtnis zurückrufen.

Das mit Wasser angemaischte geschrotene Gerstenmalz wird in nz bestimmter Weise allmählich auf 75 ° C. erwärmt. Nachdem so diastatische Verzuckerung der Stärke des Malzes bis zu dem erschten Grade fortgeführt ist, filtriert man die fertige „Maische" rch einen Seihboden von den Hülsen, den „Trebern", ab. Das klare trat, die „Würze", wird dann in der Würzepfanne unter Zugabe n Hopfen aufgekocht. Nach beendigtem Kochen wird die Würze rch den Hopfenseiher von den Hopfenblättern getrennt und muss nmehr auf die Gärtemperatur heruntergekühlt werden: bei Unterrung auf + 5 ° C., bei Obergärung auf + 10 bis 15 ° C. Diese ihlung geschah bis vor kurzem ganz allgemein, wenigstens im ersten adium so, dass man die Würze in „Kühlschiffe" brachte. Das d viereckige flache, aus Eisenblech genietete offene Behälter, in nen die Würze eine nicht mehr als 7,5 cm hohe Schicht bildet. e werden in einem luftigen Raum aufgestellt; ein paar Windmühlengel, die über dem Spiegel der Würze rotieren, sorgen noch ausserdem für fleissige Lufterneuerung. So erfolgt ausschliesslich durch ftkühlung sehr rasch eine merkliche Herabminderung der Temperatur. gleicher Zeit infiziert sich aber die Würze, die durch das anhaltende chen in der Würzepfanne sterilisiert worden war, mit unzähligen imen aller möglichen Mikroorganismen, darunter auch Krankheitsfen, die in der Luft enthalten sind. Will man diese Infektion verden und die Würze bis zur Anstellung mit Reinzuchthefe in ihrem sprünglichen sterilisierten Zustande erhalten, so muss man die offenen hlschiffe abschaffen und durch geschlossene Kühler ersetzen. Das tte schon Pasteur gefordert, und er selbst und sein Schüler Velten tten versucht, geeignete Apparate zu konstruieren. Zur wirklichen nführung gelangten geschlossene Kühlapparate erst in Verbindung t Hansens System.

Es genügt nicht, wie man wohl meinen könnte, die Kühlschiffe rch einen einfachen Röhrenkühler mit Gegenströmung des Kühlssers zu ersetzen. Die Gelegenheit zur Sättigung der Würze mit

Digitized by Google

Sauerstoff, die sie auf den offenen Kühlschiffen findet, muss ihr in den geschlossenen Apparaten geboten werden. Diese „Durchlüf der Würze ist notwendig für den guten Verlauf der später einzuleit Gärung. Die Kühlung unter Vermeidung des Kühlschiffes erfolgt besseren der dazu dienenden Apparate nach folgenden Prinzipien[1]) erste Kühlung wird in einem bedeckten cylindrischen Bottich nommen. Sie geschieht entweder durch Ueberrieselung des äusser diesem Fall aus Wellblech bestehenden Bottichmantels mit Kühlw oder durch Einlegen einer Kaltwasserschlange. Dazu wird kei Luft in den Bottich von unten her eingeblasen, um die Wü lüften. Beim Böhmschen Apparat wird die eintretende heisse zu Regen verteilt, der der sterilisierten Luft entgegenströmt. Na auf etwa 70° C. heruntergekühlt ist, stellt man das Lüften ein der Würze Gelegenheit zum Absetzen der noch in ihr entha Trubbestandteile zu geben. Dann folgt Fertigkühlung durch Flä berieselung; d. h. man lässt die Würze aussen über horizontale R laufen, die von kaltem Brunnenwasser oder Eiswasser durchf werden. Diese Berieselungskühler sind von luftdichten Mänteln geben, in denen keimfreie Luft zirkuliert. Die Sterilisation der erfolgt für alle diese Apparate durch Luftfilter, von denen Möllersche das verbreitetste ist. Bei ihm erfolgt die Filtration Tücher und die filtrierte Luft enthält maximal nur noch 100 im Kubikmeter, ist also für praktische Zwecke hinreichend kei Andere Systeme arbeiten mit Wattefiltern; bei noch anderen b sich die Luft gegen einen Regen, der aus einer Brause fliesst gibt an das Wasser die meisten ihrer Keime ab.

Die Frage nach dem zweckmässigsten Ersatz der Kühls scheint noch nicht gelöst zu sein; dennoch wendet man sich und mehr der Abschaffung derselben zu. Es ist selbstverstän dass bei der Benützung geschlossener Kühler die grösste Sorgfal die Sterilisation der Apparate und der zugehörigen Leitungen zu wenden ist, da sonst natürlich eine Vermeidung der Infektionsg nicht zu erzielen ist.

Um eine Verhinderung der Infektion auf den späteren Stat braucht man sich weniger zu sorgen. Selbst wenn fremde M organismen während der Hauptgärung in die Bottiche gerieten, der Schaden nicht gross. Höchstens hätte man frische Stellhe

[1]) Vergl. das zusammenfassende Referat, insbesondere nach Reinke beiten, in Dinglers polytechn. Journal **293**, p. 261 u. 304, 1894.

Digitized by Google

eschaffen. Die Krankheitshefen sind ja, wie wir schon wissen, ur zu Beginn der Hauptgärung gefährlich, nicht aber in den äteren Stadien. Es kommt alles nur darauf an, die Würze keimei bis in den Gärbottich zu bringen und sie da mit reiner Hefe zu ellen.

Ueberall da, wo man die Reinzuchthefe in gehöriger Weise in en Brauereibetrieb eingeführt hat, hat man auch sehr befriedigende esultate erzielt. Wenn man die passende Heferasse auswählt, wenn an den Betrieb möglichst infektionssicher führt, und wenn man nach eschehener etwaiger Infektion wieder neue reingezüchtete Hefe einhrt, dann wird man nicht nur jederzeit ein gesundes Bier erhalten, ndern auch immer ein solches von stets gleichmässiger Beschaffenit herstellen. Aus diesen Gründen erfährt schon heute die Reinchthefe eine sehr weitgehende Benutzung in Untergärungs- und ergärungsbrauereien, und sicher gehört ihr auch die Zukunft.

Hat sich so die Einführung der Reinzuchthefe in das Braugewerbe sch und ohne einschneidende Umwälzungen vollzogen, so ist die chlage völlig anders auf dem Gebiete der Weinbereitung. Hier ehen wir noch mitten im Stadium des Probierens. Noch herrscht lebhafter Widerstreit der Meinungen, ob die Anwendung reiner efe wirklich von solchem Nutzen sei, dass es sich lohne ihr zuliebe m altgewohnten zu lassen. Bisher — daran muss erinnert werden — durfte es zur Weinbereitung überhaupt keines Hefezusatzes. Dem ost teilen sich die auf den Schalen der Trauben sitzenden Mikroganismen mit. Unter diesen befinden sich so viele Hefezellen, dass ontan eine Gärung entsteht. Ist also das Bier einerseits seit jeher s Produkt von Kulturhefe, so ist der Wein andererseits ein Erzeugnis r chemischen Arbeit wilder Hefen. Die Würze können wir sterilieren und keimfrei erhalten und uns so die reine Wirkung einer ngesäeten Reinzuchthefe sichern. Darauf müssen wir beim Most rzichten. Ein Sterilisieren desselben durch Aufkochen ist unmöglich, nn es würden nicht nur Geruch und Geschmack des Weines darch in ungünstiger Weise beeinflusst werden, der Most würde auch ngsamer und meist auch unvollständiger vergären, als sonst[1]). ch weniger aber kann man mit Rücksicht auf den späteren Wein eine Befreiung des Mostes von seinen Mikroorganismen durch

[1]) H. Müller-Thurgau, Neue Forschungsresultate auf dem Gebiete der ingärung und deren Bedeutung für die Praxis. Bericht über die Verhandl. XI. deutsch. Weinbaukongresses in Trier. Mainz 1890. p. 80–100.

Digitized by Google

starkes Einschwefeln denken, trotzdem das Schnell[1]) als „nicht möglich" hinstellt. Ist man demnach gezwungen, auf eine Sterilis des Mostes zu verzichten, so bleibt nur übrig, zu fragen, ob Einsaat rein gezüchteter Hefe auch neben der Eigenhefe Mostes bestimmte Wirkungen äussern kann und ob diese Wirku derart sind, dass es sich verlohnt, eine solche Einsaat vorzuneh

Neben den Saccharomyceten gelangen, wie erwähnt, auch a Mikroorganismen, Schimmelpilze und Bakterien, von den Traubenh in den Most und werden darin, wenigstens teilweise, Fermentwirku hervorbringen. Die spontane Alkoholgärung des Mostes wird de immer von Nebengärungen begleitet sein, die den Charakter entstehenden Weines ungünstig beeinflussen, ja die sogar bis Auftreten von Krankheiten führen können. Bersch[2]), Ma Müller-Thurgau[4]) und Wortmann[5]) sind übereinstimmend Meinung, dass man derartigen Nebengärungen entgegenwirken k wenn man möglichst rasch eine kräftige Alkoholgärung im hervorrufe. Das könne am besten durch Einsaat gärkräftiger geschehen. Bersch und anfänglich auch Müller-Thurgau es für ausreichend, zu diesem Zwecke Hefe zu benutzen, die erhält, wenn man einige vor der allgemeinen Lese geherbstet sunde Trauben zerstampft und in einem warmen Raum ver lässt. Eine solche Einsaathefe ist natürlich eine Mischung schiedener Rassen und zwar meist eine sehr unreine. Mül Thurgau[6]) empfiehlt indessen später auch die Benützung rei züchteter Hefe, und zwar einer solchen Rasse, die als beso gärkräftig bekannt ist. Er glaubt dadurch das Ziel, das ihm vorschwebt, die schnelle Einleitung einer kräftigen Alkoholg um so sicherer zu erreichen. Marx und Wortmann gehen in Erwartungen weiter. Sie meinen die eingesäete Hefe, die i Mehrzahl vorhanden ist und die Gärung einleitet, würde durch Vorsprung, den sie so besässe, die konkurrierenden Mikroorgani

---

[1]) Erfahrungen bei der Hefereinzucht und der Verwendung rein gezü Hefen zur Weinvergärung. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 417—425.

[2]) Vergl. H. W. Dahlen, Die Weinbereitung. Braunschweig 1878.

[3]) Moniteur scientifique [4] 2, p. 1282, 1888.

[4]) a. a. O.

[5]) Landw. Jahrbücher 21, p. 911, 1892.

[6]) Ergebnisse neuer Untersuchungen auf dem Gebiete der Weinbere Bericht über die Verhandl. des XII. deutsch. Weinbaukongresses in Worms. 1891. p. 128—152.

Digitized by Google

öllig unterdrücken. Sie würde infolgedessen die Gärung in der auptsache allein durchführen und dadurch dem Weine ihren spe-ifischen Charakter aufprägen. Wie man sieht, liegen hier ähnliche orstellungen zu Grunde, wie sie Pasteur bei seinen Hefereinigungs-ethoden vorschwebten. Die Unterdrückung der an Zahl zurück-ehenden anderen Organismen, sowie der Individuen, die anfänglich ch geringere Lebensenergie besitzen, spielt die Hauptrolle. Wir issen bereits aus unserer Besprechung der Pasteurschen Anschauun-n, dass eine derartige Konkurrenz mehrerer Mikroorganismen durchaus cht immer zum Siege eines einzigen führen muss. Und selbst enn das der Fall ist, braucht die Form, die als Sieger hervorgeht, cht die zu sein, die zu Beginn der Gärung numerisch die stärkste ar. Bei Versuchen, die Hansen[1]) anstellte, und bei denen er reine auereihefen mit Krankheitshefen im Verhältnis 5 : 1 gemischt in einsäurehaltigen Zuckerlösungen züchtete, gingen die ersteren trotz res anfänglich fünffachen Uebergewichts vollständig oder fast voll-ändig zu Grunde.

Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen, dass die Voraussetzung lsch ist, eine eingesäete Reinzuchthefe müsse im nichtsterilisierten ost das Uebergewicht über alle anderen Mikroorganismen erhalten. atürlich besteht auf der anderen Seite kein Zweifel darüber, dass eser Fall eintreten kann und auch oft eintreten wird. Ob das schieht oder ob es unterbleibt, hängt von mehreren Umständen ab: n den speziellen Eigenschaften und dem physiologischen Zustande r Einsaathefe, von der Natur der sonstigen vorhandenen Mikro-ganismen, von der Beschaffenheit des Mostes und von der Gär-hrung. So ausgesprochen verschieden auch die Gärprodukte ver-hiedener Heferassen im sterilisierten Moste sein mögen, so wenig ben wir demnach eine Gewähr dafür, dass sie auch aus nicht-erilisiertem Most Erzeugnisse hervorbringen werden, die die gleichen erschiedenheiten aufweisen. Die Anwendung der Reinzuchthefe in r Weinbereitung wird deshalb unter den gegenwärtigen Verhält-ssen, unter denen man auf die Sterilisation des Mostes verzichten uss, einen sicheren Erfolg nicht versprechen. Diese Unsicherheit, it der das endgiltige Resultat behaftet ist, erklärt auch, warum die sher angestellten Versuche auf diesem Gebiete so abweichende Er-bnisse gezeitigt haben, warum in dem einen Fall alles das eintrat,

[1]) Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie 2, p. 30. Mün-en 1892.

Digitized by Google

was man erwartete und erwünschte, und warum es im anderen
ausblieb.

Es ist besonders die Bildung und Entwickelung des Weinbou
für die man sich viel von der Anwendung der Reinzuchthefe i
Kellerwirtschaft versprochen hat. In der That liegen eine ganze
zahl bestimmter Erfahrungen darüber vor, dass das Bouquet wenig
teilweise durch die Gärung gebildet wird. So fand Rommi
dass Zuckerlösungen bei der Vergärung mit vier verschiedenen W
hefen Alkohole von verschiedenem Geruche lieferten. Auch tei
mit [2]), dass Médoc-Rebsorten in der Dordogne gezogen und dort
goren, Wein von gewöhnlichem Geschmack gaben. Wurden
St. Émilion in vor kurzem benützten Bottichen gequetscht oder
in der Dordogne mit 1/40 Émilion-Most versetzt, so erhielt man
Weine. Das konnte nur von der guten Émilion-Hefe herrühren
ähnlichem Sinne sind früher und später praktische Erfahrungen
geteilt worden, die eine Beeinflussung des Bouquets durch die
erwiesen. Hat es doch schon Neubauer[3]) 1876 ausgesprochen,
landesübliche Bezeichnungen, wie „das ist Rüdesheimer Gär
gewissem Grade vielleicht auf die verschiedene Wirksamkeit
schiedener Hefespezies zurückgeführt werden könnten.

Es wäre grundfalsch, aus diesen unbestimmten Erfahrungen
den Zusammenhang zwischen Gärung und Bouquetbildung den Sc
zu ziehen, die Hefe sei es allein, die das Bouquet bilde. Der
ist dieser Schluss gezogen worden. Auf Grund desselben und ein
wie schon gezeigt — übertriebenen Vorstellung über die Wirksa
einer Hefeeinsaat hat man geglaubt, durch Anwendung von Rein
entsprechender Abstammung den Weinen geringerer Lage das Bo
von Edelgewächsen verleihen zu können. Selbst in den Fälle
denen die eingesäete Reinhefe wirklich im beabsichtigten Sinne
der Gärung bemächtigt und sie in der Hauptsache beherrscht,
dann bleibt es unwahrscheinlich, dass der Einfluss in diesem Um
sich geltend macht. Namentlich Müller-Thurgau[4]) wies sehr
drücklich darauf hin, dass die Bildung der spezifischen Geruch-
Geschmackstoffe des Weines keinesfalls ausschliesslich von der

---

[1]) A. Kochs Jahresbericht 1, p. 64, 1890.

[2]) Ebendaselbst 2, p. 127, 1891.

[3]) Annalen d. Oenologie 5, p. 162, 1876.

[4]) Bericht über die Verhandlungen des XII. deutsch. Weinbaukongres
Worms. Mainz 1891. p. 137.

Digitized by Google

hängig ist. Er zählt Erfahrungen des praktischen Weinbaues auf, e unwiderleglich darthun, dass ein Teil der aromatischen Stoffe des eines schon in der Rebe primär vorgebildet ist und von dieser in s fertige Getränk übergeht. „Wenn in einem Weinberge verschie- ne Traubensorten, z. B. Riesling und Sylvaner gemischt gezogen, Herbste aber gesondert gelesen und gekeltert werden, so wird der ein jeder Sorte den für ihn bekannten Charakter erhalten, obgleich e Moste durch Hefe derselben Herkunft vergärten. Der Most der eslingtrauben wird Rieslingwein, derjenige der Sylvanertrauben Syl- nerwein geben.“ Wenn Müller-Thurgau dann aber weiter sagt, ss das Bouquet der Weine durchaus nicht durch die Hefe be- gt wird, sondern ein Produkt der Rebe ist, so geht er darin zu it. Wortmann[1]) hat dem einen sehr berechtigten, vermittelnden ndpunkt entgegengestellt, von dem er zeigte, dass er in Müller- urgaus eigenen Versuchen und in jenen erwähnten früheren An- auungen und Erfahrungen eine Stütze findet. Wortmann terscheidet zwischen den primären Bouquetstoffen, die der Rebe stammen und den sekundären, die durch die Gärung gebildet rden. Auf letztere wird zweifellos auch die Heferasse Einfluss ben, so schwierig das auch auf dem Wege des Experimentes ein- ndfrei festgestellt werden kann. Das Bouquet ist demnach ein odukt sowohl der Rebe, als auch der Gärung. Jede Bouquet- besserung des Weines muss Halt machen, sobald es sich um die mären Bouquetstoffe handelt. Innerhalb der so gezogenen Grenze cheint sie jedoch als möglich. Sie kann sich also naturgemäss nur eine Verbesserung geringer Weine beziehen, die primäre Bouquet- ffe nicht enthalten. Dass man diesen geringen Weinen lediglich rch die Hefe den Charakter ganz bestimmter Lagen verleihen könne, f höchstens in Ausnahmefällen erwartet werden, da die Weine von gesprochenem Charakter meist auch reichlich primäre Bouquetstoffe halten. Ein Rieslingmost wird einen Rieslingwein liefern, mit lcher Hefe auch immer er vergärt, weil die primären Bouquetstoffe darin hervortreten, dass etwa zur Entwickelung gelangende sekundäre neben nur eine relativ geringe Bedeutung erlangen. Und ebenso nig kann man aus geringem Most einen Wein von Rieslingcharakter

[1]) Untersuchungen über reine Hefen. Landw. Jahrbücher **21**, p. 901—936, 2 und **23**, p. 535—585, 1894. — Ferner: Die Verwendung und Bedeutung ner Hefen bei der Weinbereitung. Bericht über die Verhandlungen bei Ge- enheit der Generalversammlung des Deutschen Weinbauvereins in Neuenahr. 3. Mainz 1894. p. 69—81.

Digitized by Google

durch Vergärung mit einer vielleicht auf Rieslingbeeren gesamm
Hefe erzielen, weil eben das spezifische Aroma des Rieslingw
überhaupt nicht durch irgend eine Hefe verliehen werden kann,
dern der Rebe entstammt. Wohl aber darf man erwarten, e
geringen Most, der durch Vergärung mit seiner Eigenhefe ger
Aroma entwickelt, ein feineres Bouquet zu verleihen, wenn es ge
seine Gärung durch eine andere Hefe besorgen zu lassen, die r
licher sekundäre Bouquetstoffe bilden kann.

Innerhalb der so bezeichneten Einschränkungen darf von
Anwendung reiner Hefe auch für die Kellerwirtschaft Nutzen erw
werden. Kann auch nicht jeder Versuch gelingen, so wird do
manchen Fällen die eingesäete Reinzuchthefe die im Moste vorhan
wilden Hefen und sonstigen Mikroorganismen aus dem Felde sch
können, den Wein so vor Nebengärungen schützen und ever
sein Bouquet innerhalb der erwähnten Grenzen verbessern. W
mann empfiehlt bei der Verwendung reingezüchteter Weinhefe
der Praxis zunächst nur „heimische" Hefen zu benützen, d. h. s
die von demselben Produktionsgebiete stammen, wie der Most.
würde anderenfalls Gefahr laufen, Weine von ganz fremdart
Charakter zu erhalten; z. B. wenn man Moselmost mit Rheinga
vergärt, so kann ein Wein entstehen, der das primäre Bouque
Moselrebe mit dem sekundären der Rheingauer Weine vereinigt.

Für gewisse Fälle ist die Benützung reiner Hefe noch
besonders empfohlen worden. So für die Umgärung von kra
Weinen. So auch für die Schaumweinfabrikation nach dem fra
schen Verfahren durch Flaschengärung. Hier sollen Rassen
wendet werden, die sich rasch und gut absetzen und derart ei
sammenhängendes „Dépôt" auf dem Stopfen bilden, das sich
„Degorgieren" leicht und vollständig aus dem moussierenden W
entfernen lässt.

Vielleicht sind es gerade diese Spezialfälle, in denen die An
dung der Reinhefe einmal den meisten Nutzen zu stiften berufe
Das gilt ganz besonders von der Umgärung, die an sich ein
Heilmittel gewisser Weinkrankheiten ist, die aber gegebenen
manchmal recht schwer in Gang kommt, weil es dem Weine in
betreffenden Stadium an der nötigen Menge kräftiger Hefezellen
Hier entspricht die Einsaat von gesunder Reinzuchthefe wohl i
einem wirklichen Bedürfnisse.

Von einer Selbstdarstellung und Vermehrung rein gezüch
Weinhefe wird seitens der etwaigen Konsumenten im allgem

Digitized by Google

gesehen. Vielmehr wird sie in einer Anzahl gut geleiteter Laboratorien im grossen gewonnen und von denselben den Winzern zum Kaufe angeboten. Der Preis eines Liters beträgt 10 M.; diese Menge soll für ein Stück Most (ca. 1200 l) ausreichen.

Wir wenden uns jetzt dem dritten Gärungsgewerbe zu: der Brennerei[1]). Hier handelt es sich wieder, wie bei der Brauerei, um Gärungen, die seit jeher durch Hefeeinsaat vorgenommen wurden. Doch entnimmt man nicht — wie das doch in der Brauerei geschieht — die gebildete Hefe am Schlusse der Hauptgärung den Vorbottichen, um sie als Stellhefe für neue Gärungen zu benützen, sondern man stellt jeden neuen Bottich mit einer bestimmten Menge besonders bereiteter Hefe: der sogenannten Kunsthefe. Zur Bereitung der Kunsthefe bedarf man zunächst einer Maische aus Gerstenmalz, in der die ursprünglich vorhandene Stärke durch die Wirkung der Diastase verzuckert ist. Dieses „Hefegut" lässt man dann bei 50° C. eine spontane Milchsäuregärung, die sogenannte „Säuerung" durchmachen. Die entstehende Milchsäure wirkt als Antisepticum gegen fremde Mikroorganismen und tötet dieselben, denn sie ist ein starkes Spaltpilzgift. Der Hefe schadet sie dagegen nicht. Hat sich eine hinreichende Menge Milchsäure gebildet, so kühlt man das Hefegut auf 15 bis 20° C. ab. Hiedurch wird die Fermentwirkung der Milchsäurebakterien unterdrückt, wenn sie auch deshalb nicht abzusterben brauchen. Ist die Kühlung rasch genug vor sich gegangen und hat man bei der ganzen Arbeit die nötige Sauberkeit walten lassen, so ist eine neue Infektion des zuvor durch die Milchsäure von fremden Keimen befreiten Hefegutes nicht erfolgt. Es enthält nur die infolge der niedrigen Temperatur ausser Thätigkeit gesetzten Milchsäurestäbchen. Säet man jetzt Hefe ein — in der Praxis nahm man bisher hiezu allgemein Presshefe — so werden nur die darin enthaltenen Mikroorganismen unter Alkoholgärung sich vermehren. Es entsteht die Kunsthefe, von der man ein Drittel als sogenannte „Mutterhefe" für sich aufbewahrt, während man die übrigen zwei Drittel zum Stellen der Gärungen im Gärkeller gebraucht. Die Mutterhefe dient als Einsaat bei der Bereitung neuer Kunsthefe an Stelle der bei der ersten Herstellung zu Beginn der Brenncampagne benützten Presshefe.

Statt der Presshefe benützt man jetzt mit grossem Vorteil Rein-

[1]) Vergl. für diesen ganzen Abschnitt: M. Maercker, Handbuch der Spiritusfabrikation. 6. Aufl. Berlin 1894.

Digitized by Google

zuchthefe. Man hat mit der fortschreitenden Erkenntnis von Verschiedenheit der Heferassen sich gesagt, dass es möglich müsse, durch die Auswahl geeigneter Hefe die Gärung in gan stimmter, vorteilhafter Weise zu beeinflussen, ganz abgesehen d dass man durch die Aussaat von Reinzuchthefe schon an sich re Gärungen erzielen müsse, als durch die von Presshefe. Das Be Hefereinzucht-Laboratorium, das unter P. Lindners Leitung hatte es übernommen, geeignete Heferassen für die Brennerei findig zu machen. Unter den vielen Rassen, die man dort ge hat, sind zunächst vier ausgewählt worden, die man zu Versuche grossen an die Technik ausgeteilt hat. Von diesen vier Rassen in der Litteratur als I, II, III und IV bezeichnet werden, erwies hiebei II als die geeignetste[1]). Sie wird daher bis auf we allein für den Verkauf an die Brennereien im grossen herge 1 kg kostet für die Mitglieder des Vereins der Spiritusfabrik 5 M. In den Monaten August, September und Oktober 1893 1230 kg von dieser Hefe an die Brennereien abgegeben worden ihrer Herstellung wird die im grossen Lindnerschen Apparat[2] wonnene Hefe als Anstellhefe zu 50 hl Würze zugegeben. Di dieser Gärung erhaltene Hefe stellt nach dem Abschleudern in Centrifuge und dem Abpressen in einer Filterpresse das Ha produkt dar.

Die Verwendung der Reinzuchthefe in der Praxis erfolg dass man sie in der Regel nur in der Brenncampagne einm Beginn frisch bezieht, damit die erste Kunsthefe bereitet, im üb aber jede Kunsthefe mit Mutterhefe aus der vorhergehenden Die alten bewährten Regeln für die Kunsthefebereitung: Säu des Hefeguts und peinlichste Reinlichkeit sind natürlich unter Umständen doppelt wichtig. Delbrück rät nach beendigter rung behufs Sterilisation auf 70 bis 75° C. anzuwärmen.

Die Anwendung der Reinhefe als Ausgangsmaterial für die K hefe empfiehlt sich um so mehr, weil man in der Brennerei au übrigen in einer beinahe ebenso vorteilhaften Lage ist, wie i Brauerei. Die Maische, die in den Gärlokalen durch die Kun vergoren werden soll, kann wenigstens bis zu einem gewissen sterilisiert werden. Sie wird durch diastatische Verzuckerung st mehlhaltiger Rohstoffe: Kartoffeln, Korn, Mais u. s. w. erhalten.

---

[1]) Vergl. Dinglers polytechn. Journ. **289**, p. 92, 1893.
[2]) Vergl. p. 438.

Digitized by Google

Optimum der Diastasewirkung liegt bei 56° C. Man maischt jedoch in der Praxis meist bei 65° C., weil bei dieser Temperatur die Diastase noch immer zu wirken vermag und andererseits ein grosser Teil der in der Maische sich findenden Mikroorganismen abgetötet wird. Man könnte denken, dass es sich empfehlen würde, am Schluss der Verzuckerung die Maische bis zum Sieden zu erhitzen und so eine noch sicherere Sterilisation zu erzielen. Das geht nicht an. Die Diastase führt nur einen Teil der Stärke in wirkliche Zuckerarten über, der Rest wird nur in unvergärbare Dextrine aufgespalten. Erst wenn die Zuckerarten teilweise vergoren sind, können die Dextrine durch Diastase weiter verzuckert werden, und erst dadurch werden auch sie gärfähig. Es liegt also im Interesse der Vollständigkeit der Gärung, bezw. der Höhe der Ausbeute, dass in der gärenden Maische noch Diastase zugegen ist. Wollte man die Maische vor der Anstellung zur Gärung bis zum Sieden erhitzen, so würde man die Diastase, deren Tötungstemperatur bei 80 bis 85° C. liegt, zerstören und so die als erforderlich erkannte Nachwirkung während der Gärung verlieren. Delbrück[1]) bezeichnet es daher als wichtig, nach Heferassen zu suchen, die Dextrin direkt vergären können. Die Anwendung solcher Rassen in der Brennerei würde den Verzicht auf die Nachwirkung der Diastase ermöglichen und gestattet demnach die Sterilisation der Maische durch Aufkochen. Bisher sind derartige Rassen noch nicht aufgefunden worden.

In der Melassebrennerei werden die Maischen aus Melasse durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure hergestellt. Diastasewirkungen kommen hier gar nicht in Betracht. Deshalb können in diesem Zweige der Brennerei die Maischen unbedenklich gekocht werden, was in der Praxis auch zum grossen Teile geschieht.

Die Vorteile der Anwendung einer Reinhefe von passenden Eigenschaften zeigen sich in der Brennerei hauptsächlich in besserer Vergärung, höherer Alkoholausbeute, reinerem Geruch und Geschmack des gewonnenen Alkohols und in einer geringeren Bildung von Säure in der Maische.

Das letzte der eigentlichen Gärungsgewebe, die Presshefefabrikation unterscheidet sich von der Brennerei wesentlich nur durch die Art der Gärführung, bei der mehr auf die Hefevermehrung, als auf die Alkoholausbeute gesehen wird. Auch in diesem Industriezweig hat man begonnen sich der Reinhefe zu bedienen.

---

[1]) A. Kochs Jahresber. 2, p. 123, 1891.

Digitized by Google

In einer schönen Arbeit hat Delbrück[1]) kürzlich das g
Gebiet der Anwendung reiner Hefen in der Praxis der Gärungsgew
von neuen Gesichtspunkten aus beleuchtet. Soll die Arbeit mit
Reinhefe zu einer immer grösseren Nutzen bringenden sich gest
so muss das Hauptgewicht mehr noch als bisher darauf gelegt we
die reine Betriebshefe auch rein zu erhalten. Das soll nicht nur d
Sterilisation der ganzen Apparatur geschehen, sondern daneben m
fortgesetzt im Laufe des Betriebes alle fremden Mikroorganismen,
fremden Heferassen aus der Betriebshefe ausgesondert werden.
kann dieses Ziel bis zu einem sehr bemerkenswerten Grade
schliesslich durch sorgfältige Berücksichtigung der Rasseeigensch
und Kulturverhältnisse erreichen. Die Arbeitsregeln der beiden
werbe, die seit jeher mit Kulturhefen arbeiten, der Brauerei und
Brennerei, haben sich rein empirisch und in völlig unbewusster W
so ausgebildet, dass sie auf diesen Effekt hinarbeiten. So,
ein Beispiel zu bringen, wenn der Brauer aus der Bodensat
seiner Gärbottiche nur eine bestimmte Schicht, die mittlere —
sogenannte Kernhefe — als Stellhefe für neue Gärungen ber
Verschiedene Heferassen sinken verschieden schnell zu Boden
sondern sich daher in verschiedene Schichten, und indem der B
nur eine von diesen benützt, macht er sich diese natürliche Sonde
zu nutze. So auch, indem er das Bier zur Nachgärung in an
Fässer abzieht und dadurch von der Bodensatzhefe trennt. Die w
Hefen, mit denen sich das Bier in den Bottichen infizierte, bl
bis zuletzt im Biere schwebend, sie werden auf diese Art von
Bodenhefe, die als neue Stellhefe dienen soll, getrennt.

Alle derartigen höchst zweckmässigen Massregeln, die b
unbewusst ausgeführt worden sind, sollten in Zukunft völlig bew
und in klarer Erkenntnis dessen, was sich damit erzielen lässt,
gewendet werden. Dann werden die Erfolge noch bessere we
wie schon jetzt, und der „künstlichen Reinzucht", die wir Han
verdanken, wird eine „natürliche Reinzucht" als wertvolle
gänzung zur Seite stehen.

---

[1]) Natürliche Hefereinzucht. Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 359.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH

der

Schwefelsäurefabrikation.

Von

Dr. Konrad W. Jurisch,
Privatdocent an der K. Techn. Hochschule in Berlin.

Mit 39 Abbildungen.

gr. 8. 1893. geh. 14 Mark.

Verfasser hat seine Erfahrungen in der Fabrikation von Schwefelsäure in Fabriken Deutschlands, Englands und Frankreichs zusammengestellt, unter Benutzung anderer Arbeiten, besonders von Lunge. Die Apparate sind durch einfache Holzschnitte dargestellt, wovon viele Originale. Analysen von Kiesen, statistische Mittheilungen u. dgl. sind zahlreich gegeben, während die Theorie des Bleikammerprocesses kürzer behandelt wurde. Verfasser ist der Ansicht, keine der chemischen Theorien könne beanspruchen, dass sie die Bildung der Schwefelsäure ausschliesslich darstelle, vielmehr könne die Bildung der Schwefelsäure an einer Stelle der Kammer nach der einen, an einer andern Stelle nach einer andern Theorie stattfinden. — Möge das Buch in Fachkreisen die verdiente Beachtung finden.

Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, Heft 13.

Es ist ein gewagtes Unternehmen, auf einem Gebiete wie die Schwefelsäurefabrikation ein neues Werk in die Oeffentlichkeit zu bringen, um so schwieriger, da sich die Materie, ohne an Vollständigkeit einzubüssen, nicht leicht in kurzen Umrissen abhandeln lässt und bereits vorzügliche, ausführlichere Werke darüber existiren. Nichtsdestoweniger ist es dem Verfasser gelungen, in vorliegendem Werke eine Lücke auszufüllen. In klarer, knapper und übersichtlicher Weise bringt er für den Fachmann und Wissenschaftler das wirklich Interessirende, wozu ihm ja, wie er in der Vorrede selbst erwähnt, eine reiche und langjährige Erfahrung zur Seite steht. Nach einer sachlichen Einleitung bringt er eine möglichst vollständige Zusammenstellung und Beschreibung der wichtigsten Rohmaterialien zur Schwefelsäurebereitung, über Bau und Einrichtung der Oefen und Bleikammern, Glover- und Gay-Lussac-Thurm u. s. w., Functionen der einzelnen Theile und chemische Vorgänge daselbst. Von grossem Interesse sind seine Ausführungen über die Theorien des Bleikammerprocesses und seine eigene Anschauung hierüber, die jedenfalls die Praxis für sich hat und gegenüber den complicirten Theorien Anderer sich durch Klarheit und Einfachheit auszeichnet. Auch dem analytischen Theile ist grosse Sorgfalt gewidmet. Weitere Kapitel belehren uns über den ökonomischen Theil der Schwefelsäurefabrikation, Statistik, Rentabilität, Concentrirung, Fabrikation von rauchender Schwefelsäure und -Anhydrid, Eigenschaften u. s. w.; auf die Nebenzweige der Schwefelsäurefabrikation ist verwiesen. Hervorzuheben ist noch die praktische Anordnung des Stoffes. Wir ermangeln daher nicht, obiges Werk bestens zu empfehlen.

Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1894, Nr. 4.

Durch dieses Werk ist Verfasser bestrebt, die Ansichten der Praxis, welche sich wesentlich an die älteren Anschauungen anlehnen, als richtig nachzuweisen, gegenüber denjenigen, welche, wie die über den Glover-Thurm, die Salpeterverluste und die Theorie des Bleikammerprocesses, mit den Ansichten der Schwefelsäurefabrikanten nicht übereinstimmen. Er geht von den Rohmaterialien zu dem Brenn- und Röstprocesse über und bespricht dann die Bleikammern, den Glover-Thurm, den Gay-Lussac-Thurm. Der Betrieb des Bleikammersystems, die Vorgänge in den Bleikammern, die Theorie des Bleikammerprocesses werden eingehend geschildert. Den Endgasen wird genügender Raum gewährt. Die Ausbeute an Schwefelsäure und Salpeterverbrauch, die Concentration der Schwefelsäure, die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure und das Schwefelsäureanhydrid, die Eigenschaften der Schwefelsäure werden übersichtlich abgehandelt und auch der Nebenzweige der Schwefelsäurefabrikation wird hinreichend gedacht, so dass dieses Handbuch sowohl als Lehrbuch, wie als Vademecum für den Praktiker sich bald einbürgern wird.

Deutsche Chemiker-Zeitung 1893, Nr. 12.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

S. LEVY's

Anleitung zur Darstellung

Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von

Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M. 5.—

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Laboratorie
wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste und zuve
lässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeiten. D
beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben hat, lie
darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Auflage nöth
geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk behandel
ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind eine Fül
von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung der ve
schiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entweder kau
oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schien dah
dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und dabei au
einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungenügend e
wiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen langjährig
Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit grosse
Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht nur we
vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die frühere
Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuverlässigke
der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte Werkche
sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben wird un
wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enthaltene
Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk seine
Art ist. **Chemische Industrie 1895, Nr. 20.**

Soeben erschien:

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterricht.

Von

Dr. G. Bodländer.

Zwei Bände.

I. Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. **12 Mark.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

r. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzelriesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. attermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der önigl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., üttenninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptnereuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. r. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdanarly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max choltz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, r. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

I. Band. * 11. u. 12. Heft.

Kohlenstoffformen im Eisen.

Von

Hanns Freiherr von Jüptner.

MIT 2 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. Preis 2 Mark.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

„ 11/12: **Kohlenstoffformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Soeben erschien:

HANDBUCH
der
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Dritter Band:

Fette und Oele. — Schmiermittel. — Seifen. — Fettsäuren. — Glycerin. — Aetherische Oele. — Harze und Balsame. — Holz. — Papier. — Kohlehydrate. Stärke. — Dextrin. — Brot. — Stärkezucker und Stärkesyrup. — Rohrzucker. — Spiritus. — Essig. — Bier. — Wein.

Mit 288 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1896. geh. Preis 21 Mark.

Digitized by Google

Kohlenstoffformen im Eisen.

Von

Hanns Freiherr von Jüptner.

Mit 2 Abbildungen.

Bekanntlich bedingt der Kohlenstoffgehalt der technischen Eisensorten deren physikalische Eigenschaften und somit auch deren praktische Verwendbarkeit. Dieser Kohlenstoffgehalt tritt aber in mancherlei verschiedenen Formen auf, und über unsere gegenwärtigen, allerdings noch ziemlich mangelhaften Kenntnisse dieser Kohlenstoffformen eine gedrängte Uebersicht zu liefern, ist die Aufgabe der folgenden Zeilen. Mancherlei Untersuchungen sind in dieser Richtung in den letzten Jahren durchgeführt worden, und es bricht sich immer mehr die Ueberzeugung Bahn, dass wir es in vielen Fällen mit der organischen Chemie nahestehenden Verbindungsformen zu thun haben, so dass eine Zusammenstellung des wichtigsten hierüber Bekannten, auch für weitere chemische Kreise nicht ohne Interesse sein dürfte. Bei dem allmählichen Uebergange, welcher zwischen den verschiedenen Eisensorten bis zum metallischen Mangan besteht, musste in den nachfolgenden Zeilen auch den Mangancarbiden einige Beachtung geschenkt werden.

Es würde uns zu weit führen, hier eine geschichtliche Uebersicht über alle Untersuchungen und Ansichten zu geben, welche über das Auftreten des Kohlenstoffes im Eisen ausgeführt und entwickelt wurden, wir müssen uns darauf beschränken, zu berichten, dass man gegenwärtig nach Ledebur[1]) vier verschiedene Erscheinungsformen des Kohlenstoffes in Eisen annimmt; diese sind:

---

[1]) Stahl und Eisen 1886, Nr. 6; 1888, Nr. 11; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, p. 436; 1888, p. 448; Handb. d. Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., p. 271 ff. etc.

Digitized by Google

1. Graphit, krystallinisch ausgeschiedener Kohlenstoff, der durch kochende starke Säuren (nicht zu konzentrierte Salpeter nicht angegriffen wird.

2. Graphitische Temperkohle, amorph ausgeschie Kohlenstoff, verhält sich gegen Säuren ebenso, wie Graphit, ist sch glanzlos und vollständig amorph, verbrennt leichter als Gr (Forquignon) und kann durch Glühen unter oxydierendem Ein (nach Forquignon selbst durch Glühen im Wasserstoffe) gä aus dem Eisen entfernt werden.

3. Härtungskohle, in allen Eisensorten wenigstens in S vorkommend, in der Hauptmasse des Metalls gleichmässig ve verleiht demselben seine Härte. Beim Auflösen des Eisens in dünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht dieselbe als stark rie des Kohlenwasserstoffgas, beim Auflösen in heisser Salpeter von 1,2 spez. Gew. bildet sie [1]) zunächst einen tiefschwarzen Rück welcher sich beim Schütteln sehr rasch, in der Ruhe in einige nuten ohne sichtbare Gasentwickelung löst und beim Erhitze Lösung auf 100° C. allmählich gasförmig entweicht, wobei die den Kohlenstoffgehalt dunkelgefärbte Lösung zunehmend lichter

4. Gewöhnliche Carbidkohle ist mit der 13- bis 16f Menge Eisen in der Hauptmasse des Metalles netzartig ve Müller [2]), sowie Abel [3]) geben dieser Masse die Formel Fe_3C. Erhitzen mit starken Säuren entweicht diese Modifikation in von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallproben in stark dünnter Salz- oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatu hinterbleibt das oben erwähnte „Carbid" als graue oder braune welche nach Müller [4]) aus einzelnen silberglänzenden Körnche steht, die sich getrocknet schon bei verhältnismässig niedriger peratur entzünden. Beim Lösen der Eisenproben in kalter, verdü Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. verbleibt es als flockiger, br Körper, der sich beim Erhitzen allmählich ohne Gasentwickelun und der Lösung eine braune Farbe erteilt, die sich auch beim K nur wenig ändert (Osmond und Werth).

Hiebei bleibt es dahingestellt, ob nicht noch andere bis nicht bekannt gewordene Kohlenstoffformen existiren, oder o

[1]) Osmond et Werth, Théorie cellulaire des propriétés de l'acie des mines 8, T. 8, p. 5–84.

[2]) Stahl und Eisen 1888, p. 292.

[3]) Carbon in Steel, Engineering 39, p. 150—200.

[4]) Stahl und Eisen 1888, p. 292.

Digitized by Google

ben angeführten nicht Gemenge von verschiedenen bisher noch nicht äher unterschiedenen Formen darstellen.

Ueber die Entstehung und Umwandlung dieser verschiedenen Kohlenstoffformen hat man sich nun folgendes Bild gemacht:

Das geschmolzene, flüssige Eisen enthält den Kohlenstoff in leichmässiger Verteilung, wahrscheinlich gelöst (wie z. B. Silicium), der nach anderer Ansicht als Härtungskohle vorhanden. Bei enügend hohem Kohlenstoffgehalte (besonders bei gleichzeitiger Gegenwart gewisser anderer Elemente) scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffes beim Erstarren als Graphit aus. Diese Graphitausscheidung eicht auch noch — bei weiterer Abkühlung — über den Erstarungspunkt hinaus und erreicht unterhalb desselben ihr Maximum, m bei weiter sinkender Temperatur allmählich abzunehmen. Bei och niederen Temperaturen soll nach Howes[1]) Annahme statt des raphites amorphe Kohle (Temperkohle) abgeschieden werden, soll sogar der Graphit wieder in Temperkohle übergehen, doch ist ies noch nicht sichergestellt. Der nicht als Graphit abgeschiedene eil des Gesamtkohlenstoffes ist im erstarrten Eisen bei genügend oher Temperatur als Härtungskohle vorhanden. Sinkt die Temperatur llmählich, so wird zwischen bestimmten Temperaturgrenzen die ärtungskohle in Carbidkohle umgewandelt. Plötzliche Abkühlung xiert den Zustand, in welchem sich der Kohlenstoff bei der Abkühungstemperatur befand. Beim langsamen Erwärmen kalten kohlenoffhaltigen Eisens geht die Carbidkohle zunächst wieder in ärtungskohle über. Erreicht die Temperatur eine gewisse Höhe Glühhitze), so beginnt die Härtungskohle sich in Temperkohle mzuwandeln, und diese Umwandlung schreitet um so weiter fort, länger das Metall der fraglichen Temperatur (die zwischen jener, ei welcher die Graphitabscheidung, und jener, bei welcher die Carbidildung stattfindet, liegt) ausgesetzt wird. Bei noch höher steigender emperatur, also bei eintretendem Schmelzen, wird wieder aller Kohlenoff in die Metallmasse aufgenommen.

Howe hat (l. c.) in der in Fig. 1 ersichtlichen Weise versucht, iese Vorgänge graphisch darzustellen. In der Abbildung dient die Abcissenachse als Mass der Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkte es Eisens (1700° bei A) und 0° (bei H). B liegt zwischen 1700° und er Gelbglühhitze (1100 bis 1200° nach Pouillet), D repräsentiert ie Hellrotglut (1000°), E liegt etwas über der dunklen Rotglut,

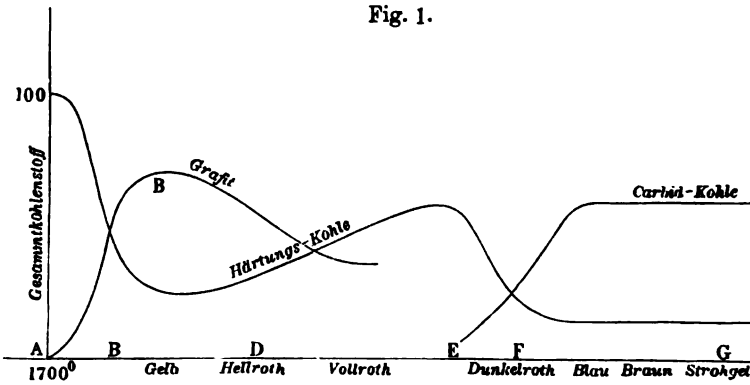
[1]) Eng. and Ming. Journ. 1887, **43**, p. 223.

Digitized by Google

F entspricht dieser (700 °); die übrigen Bezeichnungen bedeut
Anlauffarben, so dass Blau einer Temperatur von etwa 290 °,
etwa 250 ° und Strohgelb 240 ° C. entspricht.

Die Abscheidung des Graphites sowohl als die Bildu
Carbidkohle aus Härtungskohle erfolgt unter Freiwerd
Wärme. Diese Wärmeentwickelung lässt sich nicht nur durch M
ermitteln, sondern wird manchmal auch dem Auge ersichtlich,
ein glühender Stab bei seiner Abkühlung plötzlich wieder st
zu glühen beginnt. Nach Osmond[1]) liegt die Temperatu
welcher die Umwandlung der Härtungskohle in Carbid

Fig. 1.



erfolgt, zwischen 660 ° und 708 ° C., und zwar um so höher, je k
stoffärmer das Eisen ist. Andererseits liegt der Punkt, bei w
sich die Carbidkohle beim Wiedererwärmen des Eisens in
tungskohle zurückverwandelt, um etwa 40 ° höher als die
erwähnte.

Erwärmt man Eisen, das durch rasches Abkühlen verh
wurde, viel Carbidkohle zu bilden, langsam, so findet schon be
nicht viel vom Siedepunkte des Wassers abweichenden Temperatu
Carbidbildung statt. Dies ist der Grund, warum Messer, bes
Rasiermesser, beim Behandeln mit heissem Wasser ihre Schärf
lieren. Mit steigender Temperatur schreitet diese Umwandlung
weiter vor und erreicht bei etwa 400 ° ihr Maximum.

Das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff
die Maximalkohlenstoffmenge, welche dasselbe aufzunehmen im
ist, ist je nach Art und Menge der Begleitstoffe verschieden.

[1]) Stahl und Eisen 1887, p. 447; 1888, p. 366; 1891, p. 640.

Digitized by Google

Percys Versuchen betrug der Maximalkohlenstoffgehalt von an Begleitstoffen freiem gekohltem Eisen 4,63 %, was etwa der Formel $Fe_{4,4}C$ entsprechen würde, also keineswegs auf eine einfache chemische Verbindung hindeutet. Im geschmolzenen Zustande kann dasselbe allerdings noch mehr Kohlenstoff aufnehmen, doch wird der Ueberschuss noch vor dem völligen Erstarren als Gaarschaum (Graphit, der wegen seines geringeren spezifischen Gewichtes an die Metalloberfläche steigt) abgeschieden. Das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff wird erhöht durch Gegenwart von Mangan und Chrom; es wird erniedrigt durch die meisten Metalloide, namentlich durch Silicium, Schwefel, weniger deutlich durch Phosphor, und wahrscheinlich auch durch Arsen, Antimon, Zinn und Aluminium.

Nach Ledebur[1]) stellen sich die Maximalkohlenstoffgehalte manganhaltigen Eisens etwa wie folgt (wobei alles ausser Mangan und Kohlenstoff als Eisen angenommen wurde):

I.	95,37	Fe		0	Mn	4,63 % C.
II.	85	„	bis	10	„	5 „
	75	„	bis	20	„	
III.	59,5	„		35	„	5,5 „
IV.	44	„		50	„	6 „
V.	28,5	„		65	„	6,5 „
VI.	13	„		80	„	7 „
VII.	2,5	„		90	„	7,5 „

Wenn diese Angaben auch nur ungefähre Werte geben sollen, so ist es doch nicht uninteressant, hieraus zu berechnen, welcher Maximalkohlenstoffgehalt in diesen Legierungen dem Mangan entspricht[2]), wobei wir das Mittel aus dem zweiten und dritten Werte in Betracht ziehen wollen (80 % Fe, 15 % Mn, 5 % C). Wir erhalten:

Post Nr.	1 Teil Fe entspr. Teil C	Teile Fe	entsprechen Teile C	Rest von Kohlenstoff	entspr. Mn	1 Teil Mn entsprechen Teile C
I.	0,04855	95,37	4,63	—	—	—
II.	0,04855	80	3,88	5,00 − 3,88 = 1,12	15	0,0746
III.	0,04855	59,5	2,89	5,50 − 2,89 = 2,61	35	0,0746
IV.	0,04855	44	2,14	6,00 − 2,14 = 3,86	50	0,0770
V.	0,04855	28,5	1,38	6,50 − 1,38 = 5,12	65	0,0787
VI.	0,04855	13	0,63	7,00 − 0,63 = 6,37	80	0,0796
VII.	0,04855	2,5	0,12	7,50 − 0,12 = 7,38	90	0,0820

[1]) Handb. d. Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., p. 270.

[2]) H. v. Jüptner, Ueber das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, p. 447.

Digitized by Google

Somit scheint das Sättigungsverhältnis des Mangans für Ko
stoff unabhängig von begleitendem Eisen zu sein und zwar auf
Mangan etwa 0,075 bis 0,082 oder im Mittel 0,0775 zu betr
was den chemischen Formeln $Mn_{15}C_7$ und Mn_8C_3 oder im
$Mn_{2,3}C$ entsprechen würde. Das Sättigungsverhältnis des Eisen
Kohlenstoff verhält sich somit zu dem des Mangans für dieses Ele
etwa wie 3:5.

Für Chromlegierungen liegen uns (loc. cit.) folgende Ang
vor, bei welchen wir ebenso, wie früher, annehmen wollen, da
nur Eisen, Chrom und Kohlenstoff enthalten:

I.	95.37	Fe	0	Cr	4,63 C
II.	76,2	„	18	„	5,8 „
III.	50,7	„	42	„	7,3 „
IV.	45,1	„	47,7	„	7,2 „
V.	42,9	„	49,3	„	7,8 „

Eine analoge Berechnung wie bei den Eisen-Manganlegieru
ergibt:

Post Nr.	1 Teil Fe entspricht Teil C	Teile Fe	entsprechen Teile C	Rest an Kohlenstoff	entsprechend Cr	1 Te entsp Teil
I.	0,04855	95,37	4,63	—	—	
II.	0,04855	76,2	3,70	5,80 − 3,70 = 2,10	18	0,1
III.	0,04855	50,7	2,46	7,30 − 2,46 = 4,84	42	0,1
IV.	0,04855	45,1	2,19	7,20 − 2,19 = 5,01	47,7	0,1
V.	0,04855	42,9	2,08	7,80 − 2,08 = 5,72	49,3	0,1

Also auch das Sättigungsverhältnis des Chroms für Kohle
scheint von dem begleitenden Eisen unabhängig zu sein, und ist
grösser als das des Mangans, so dass 1 Gewichtsteil Chrom
0,116 Teile Kohlenstoff zu enthalten vermag, was ziemlich genau
Formel Cr_2C entsprechen würde. Die Sättigungsvermögen von
Mangan und Chrom würden sich somit etwa zu einander verh
wie 3:5:31.

Die Herabminderung des Kohlenstoffsättigungsvermögens
Eisens durch Silicium und Schwefel (und wahrscheinlich auch
die übrigen elektronegativen Elemente) scheint hauptsächlich auf
stitutionsvorgängen zu beruhen (obwohl gewiss auch noch a
Vorgänge hiebei ins Spiel kommen), indem diese Elemente den Ko
stoff annähernd im Verhältnisse der Atomgewichte zu ersetzen

Digitized by Google

mögen, so dass also ungefähr 1 Gewichtsteil Silicium $^{3}/_{7}$ Teilen Kohle, und 1 Teil Schwefel $^{3}/_{8}$ Teilen Kohle entspricht. Mag jedoch der Gehalt an diesen Elementen noch so hoch sein, so sind sie doch nicht im stande, die Aufnahme von Kohlenstoff ganz zu verhindern.

In welcher Weise die einfache Substitution des Kohlenstoffes durch elektronegative Elemente durch andere Einflüsse modifiziert werden mag, lässt sich schon an folgendem Beispiele erkennen.

Ledebur teilt in seinem Handbuche der Eisenhüttenkunde die folgende Analyse eines durch reduzierendes Schmelzen von Eisenerzen und Calciumphosphat mit einem reichlichen Ueberschusse an Kohle in einem kleinen Versuchshochofen erhaltenen Roheisens mit:

Phosphor	10,19 %
Kohlenstoff	1,11 „
Silicium	0,00 „
Mangan	5,17 „

Hienach würde sich — aus der Differenz — ein Eisengehalt von etwa 83,53 % ergeben.

Nach unseren oben abgeleiteten Werten können an Kohlenstoff aufnehmen:

5,17 % Mangan . . .	$5{,}17 \times 0{,}080$	$= 0{,}41$ %
83,53 „ Eisen	$83{,}53 \times 0{,}0486$	$= 4{,}06$ „

so dass sich der berechnete Gesamtkohlenstoffgehalt des Metalles auf $0{,}41 + 4{,}06$ . . . . . 4,47 %
stellen würde, während derselbe thatsächlich beträgt . . . 1,11 „

Es wurden somit durch 10,19 % Phosphor . . . . . 3,36 % Kohlenstoff verdrängt, so dass 1 Atom (31 Gewichtsteile) Phosphor 10,22 Gewichtsteile (0,85 Atome) Kohlenstoff ersetzen würden.

Dies scheint allerdings nicht für eine Substitution, Atom für Atom, zu sprechen. Allein anderweitige Untersuchungen haben gezeigt, dass in erstarrten Eisenmaterialien stets ein Teil des vorhandenen Phosphors als Eisen- oder Mangan-Phosphid (Fe_3P, resp. Mn_3P_2) ausgeschieden ist, und man kommt unter der Voraussetzung, dass in obigem Metalle alles Mangan als Phosphid vorhanden sei, zu folgenden Schlüssen:

5,17 % Mangan entsprechen nach der Formel Mn_3P_2 1,94 % Phosphor; es bleiben somit noch $10{,}19 - 1{,}94 = 8{,}25$ % Phosphor disponibel.

Da nun alles Mangan an Phosphor gebunden erscheint, könnte der Maximalgehalt des Metalles an Kohlenstoff — dem Eisengehalte

Digitized by Google

desselben allein entsprechend — nur betragen 4,06
Er beträgt aber wirklich nur 1,11
und es mussten daher 2,95
Kohlenstoff durch 10,19 — 1,94 = 8,25 % Phosphor verdrängt word
sein. In diesem Falle entsprechen also 1 Atom (31 Gewichtstei
Phosphor 11,09 % (oder 0,92 Atome) Kohlenstoff. Bedenkt man übe
dies, dass ja noch ein weiterer kleiner Anteil des Phosphors als Eise
phosphid (Fe_3P) gebunden und in dem Metalle möglicherweise au
noch Schwefel vorhanden sein kann, so erscheint auch hier die Ve
tretung beider Elemente, Atom für Atom, wahrscheinlich.

Immerhin ist es aber sehr auffallend, dass so verschiedenwerti
Elemente, wie C, Si, S und P einander in so einfachem Atomverhä
nisse zu substituieren scheinen. Am ersten liesse sich dieses Verhalt
vielleicht damit erklären, dass man die von Ed. Donath angedeute
Vermutung, dass im Eisen ringförmige Kohlenstoffverbindungen au
treten, auch auf Silicium-, Schwefel- und Phosphorverbindungen e
ausdehnen würde.

Betrachten wir nun die verschiedenen Formen, in welchen d
Kohlenstoff im Eisen auftritt, etwas näher.

a) Graphit.

Der Graphit ist in dem erstarrten Eisen in Gestalt dünner,
bis mehrere Millimeter langer und breiter Blättchen (manchmal sog
in deutlichen sechsseitig
Tafeln) abgeschieden. Na
Behrens kommt er au
staubförmig (wahrscheinli
sehr kleine Blättchen) v
In mikroskopischen Schlif
(Fig. 2) erscheint er in G
stalt von nicht selten g
krümmten Linien, die s
häufig in Knotenpunkt
schneiden. Nach Behre
werden diese Graphitstrei
auf einer oder auf beid
Seiten von einem verwasch
nen Saume begrenzt, der s
als kohlenstoffarmes, al

Fig. 2.

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1895, Nr. 13, p. 151.

Digitized by Google

iliciumhaltiges Eisen erwies. Ob der Siliciumgehalt dieser Höfe rösser ist, als jener der dazwischen liegenden kohlenstoffreicheren artieen, war nicht zu unterscheiden, weil nach Wedding[1]) die nicht elten in die Graphitblättchen eingeschlossenen Eisenpartikel häufig mehr ilicium enthalten, als die Hauptmasse. Diese Erscheinung hängt amit zusammen, dass die Graphitabscheidung hauptsächlich durch egenwart von Silicium (und Aluminium) befördert wird. Die mehrach ausgesprochene Vermutung, dass neben und mit dem Graphit uch krystallinisches Silicium ausgeschieden sei, hat bisher noch keine estätigung gefunden. Hingegen scheint es, dass derselbe stets von leinen Mengen Eisen und seiner Bestandteile (namentlich von Silicium) egleitet sei, wie die nachfolgenden Analysen zeigen:

	Garschaum eines Hochofens zu Clarence		Aus Bohrspänen gewonnener Graphit
	unmagnetischer Teil	magnetischer Teil	
Kohlenstoff	95,00 %	54,80 %	78,32 %
Eisen	1,70 „	31,20 „	18,26 „
Mangan	—	—	1,25 „
Silicium	—	—	0,75 „
Phosphor	—	—	1,42 „
Sand	3,30 „	14,00 „	—
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Dass die Ausscheidung des Graphites hauptsächlich erst nach em Erstarren des geschmolzenen Metalles vor sich geht, folgt daraus, ass derselbe in grauem Roheisen ziemlich gleichmässig verteilt erscheint, ährend, wenn die Ausscheidung wenigstens grösstenteils vor dem rstarren erfolgte, sich derselbe wegen seines geringen spezifischen ewichtes an der Metalloberfläche anreichern müsste.

Mangan und Schwefel wirken der Graphitbildung entgegen; ob ies auch — wie von mancher Seite vermutet wird — vom Phosphor ilt, ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Auch die Schnelligeit der Abkühlung, welche erstarrendes, mit Kohlenstoff gesättigtes isen erleidet, ist auf die Menge des abgeschiedenen Graphites von influss: langsame Abkühlung befördert, rasche Abkühlung erschwert ie Graphitbildung.

Die Graphitabscheidung im erstarrenden Roheisen ist von einer ärmeentwickelung begleitet.

Bekanntlich lässt sich Graphit durch Oxydation mit Kaliumchlorat nd Salpetersäure in Graphitsäure umwandeln, die Berthelot

[1]) Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., 1, p. 29.

Digitized by Google

als Graphitoxyd bezeichnet; beim Erhitzen zersetzt sich
Körper unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, dem
graphitoxyd Berthelots. Durch Erwärmen des Graphito
mit Jodwasserstoffsäure geht es endlich in Hydrographitoxyd

Zusammensetzung und Eigenschaften aller dieser Körper si
nach der Art des zu ihrer Darstellung benutzten Graphites verschi
wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Natürlicher Graphit	Hochofengraphit	Elektrischer Grap (Graphitit)
	Graphitoxyd (Graphitsäure):	
GlimmerähnlicheBlättchen von blassgelber Farbe, die sich beim Trocknen in eine braune Masse verwandeln; in allen Menstruen unlöslich; Zusammensetzung $C_{23}H_{10}O_{15}$	Gelblichgrüne Schuppen, die beim Trocknen nicht zusammenkleben; Zusammensetzung: $C_{28}H_8O_{12}$	Kastanienbraun, b Trocknen nicht me zusammenballend; Z mensetzung: $C_{23}H_{10}O_{19}$
	Pyrographitoxyd:	
lockere, leichte, voluminöse, moosähnliche Masse, die beim Erhitzen der vorigen unter lebhafter fast explosionsartiger Gasentwickelung entsteht. Mit Oxydationsmischung behandelt, verbleibt unter Lösung der Hauptmenge ein geringer Rest von Oxyd.	Entsteht unter lebhaftem Aufblähen und Verpuffen beim Erwärmen der vorigen. Beim Behandeln mit Oxydationsmischung löst er sich grösstenteils unter Zurücklassung von wenig Graphitoxyd.	Unter Verpuffung au vorigen entstehendes tes, schweres Pulve von d. Oxydationsmis fast vollständig gelöst
	Hydrographitoxyd:	
Braun, amorph, in allen Menstruen unlöslich, beim Erhitzen nicht aufblähend oder verpuffend, wird es von d. Oxydationsmischung wieder in gelbes Graphitoxyd umgewandelt.	Zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen und Entwickelung von Joddämpfen und wird durch die Oxydationsmischung in grüngelbes Graphitoxyd verwandelt.	Zersetzt sich beim Er ohne Aufblähen und mit d. Oxydationsmis braunes Graphito

Nach Hübner sowohl als nach Luzi entsteht neben der
phitsäure auch Mellithsäure, ja schliesslich geht die ganze Gra
säure in Mellithsäure $C_6(O_2H)_6$ über, eine Säure, welche bekann

Digitized by Google

nen Bestandteil des in Braunkohlenlagern vorkommenden Honigsteines der Mellithes bildet.

b) Graphitische Temperkohle.

Diese auch einfach als Temperkohle oder Glühkohle bezeichnete Form ist reiner, amorpher Kohlenstoff, der sich aus dem Metalle (und zwar aus der Härtungskohle) abscheidet, wenn dasselbe (gleichgiltig ob beim Abkühlen oder bei erfolgtem Wiedererhitzen) auf einer noch nicht näher bestimmten Temperatur (die tiefer liegt als die der Graphitabscheidung, aber höher als die der später zu besprechenden Carbidbildung) lange Zeit erhalten wird. Erheblicher Mangangehalt beeinträchtigt die Abscheidung der Temperkohle.

Einigermassen erhebliche Mengen derselben sind bei Abwesenheit von Graphit schon am Bruche — als feine schwarze Pünktchen erkennbar, die entweder ziemlich gleichmässig oder in Gruppen vereilt auftreten. Sie unterscheidet sich vom Graphit nur durch den Mangel an Krystallisation, von den beiden anderen Kohlenstoffformen aber dadurch, dass sie selbst von kochenden Säuren nicht angegriffen wird.

Die Temperkohle oxydiert sich leichter als der Graphit, so dass dieselbe vom Sauerstoff beim Glühen des Metalles (z. B. bei Herstellung des schmiedbaren Gusses) zu CO verbrennt. Nach Forquignon[1]) würde sie sogar beim Glühen des Metalles als Kohlenwasserstoff verflüchtigt.

Ob die Temperkohle im Eisen schon als reiner amorpher Kohlenstoff zugegen ist, oder ob dieselbe erst durch Säuren aus einer kohlenstoffreichen Verbindung abgeschieden wird, ist nicht bekannt; beide Annahmen haben manches für sich.

Die einmal gebildete Temperkohle erleidet weder bei rascher noch bei langsamer Abkühlung eine Veränderung.

Zur Beurteilung dieser beiden „nicht gebundenen" Kohlenstoffformen ist es gut — wie dies Ed. Donath[2]) zuerst that — neuere Forschungen auf verwandtem Gebiete in Betracht zu ziehen. Donath sagt hierüber:

„Nach den Untersuchungen von Luzi ist es zunächst feststehend, dass wir neben Diamant und Graphit noch eine weitere Zwischenstufe

[1]) Annales de chim. et de phys. 1886, p. 383.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1895, p. 151.

Digitized by Google

zum amorphen Kohlenstoffe im engeren Sinne unterscheiden m
nämlich den Graphitit, welcher in zwei Modifikationen, als kry
sierter Graphitit (elektrischer Graphit, sibirischer Graphit etc.)
als amorpher Graphitit (von Wunsiedel im Fichtelgebirge un
Stargard in Finnland etc.) auftritt. Die Unterschiede der gen
Kohlenstoffformen sind sehr wesentliche, insbesondere rücksi
ihres Verhaltens gegen chemische Agentien. Auch vom gewöhn
amorphen, vom Russ sich ableitenden Kohlenstoff hat Luzi zw
schiedene Modifikationen gefunden. Er spricht die Anschauun
dass man noch die Entdeckung zahlreicher, bisher unbekannter
fikationen des Kohlenstoffes erwarten könne, und dass die Ursac
Allotropie beim elementaren Kohlenstoffe, nicht wie man bish
nahm, nur auf einer verschiedenen Anordnung der Moleküle
auf physikalischen Verschiedenheiten beruht, sondern auf der
schiedenen Atomzahl und der Struktur der Moleküle selbst
spricht sich über die Verschiedenheit dieser Struktur aus. Au
teren Untersuchungen Luzis, sowie Moissans und anderer
noch hervor, dass gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff innerhalb
geschmolzenen Silikatgemisches, das sich sonst chemisch indifferer
hielt, in die Graphitform überging. Nach Moissan ist im
welches bei 1100 bis 1200 ° auf Kohlenstoff einwirkte, Graphi
amorpher Kohlenstoff enthalten, bei 3000 ° jedoch nur schön kry
sierter Graphit, und unter gewissen, näher beschriebenen Ums
konnte dabei eine Modifikation erhalten werden, vom spez. Gew
welche Rubin ritzte und sich ganz ähnlich den schwarzen Dian
verhielt."

„Aus diesen von verschiedenen Forschern angestellten Be
tungen lässt sich wohl ungezwungen der Schluss ziehen, dass,
amorpher Kohlenstoff (Russ) in geschmolzenen Silikaten und i
schmolzenem Eisen bei 1100 bis 1200 ° schliesslich in die Graphitfor
eine andere Form überhaupt übergeht, in dem anhaltend weit über
Schmelzpunkte erhitzt gewesenen Eisen aller Kohlenstoff, der nic
Carbid vorhanden ist, nicht mehr die ursprüngliche Konstitution
Moleküls besitzt, sondern in eine Form übergegangen ist, die zw
der des Graphites und des amorphen Kohlenstoffes liegt, als
dem Graphitite nähert, oder selbst eine Graphititart ist."

„Da es aber mehrere Formen des Graphitites gibt, welch
alle vom Graphit selbst doch noch wesentlich unterscheiden, so ist
nach die Möglichkeit vorhanden, dass im technischen Eisen, je
den Umständen seiner Bildung, neben ausgesprochenem Graphi

Digitized by Google

Graphitit in einer oder mehreren Formen vorhanden ist, und dass wir demnach auch bei demjenigen Kohlenstoff, den wir, seien unsere Anschauungen auch sonst wie immer, als den nicht gebundenen ansprechen, eine grössere Differenzierung erwarten können. Mit den wirklich beobachteten Thatsachen würde diese Anschauung nicht im Widerspruche stehen, wir müssen zunächst abwarten, ob diese Luzischen Beobachtungen auch durch andere Experimentaluntersuchungen bestätigt werden, und dadurch auch die Chemie des Kohlenstoffes selbst, die, wie wir sehen, eine sehr lückenhafte ist, aufgehellt wird; wir können es uns gewiss nicht verhehlen, dass nach den neueren Forschungen die Chemie des technischen Eisens zweifellos nicht an Einfachheit gewonnen hat, sondern im Gegenteil zu den schwierigsten Problemen zu gehören scheint, die dem Grenzgebiete zwischen anorganischer und organischer Chemie angehören.

c) Härtungskohle.

Der Name dieser Kohlenform rührt daher, dass sie besonders in gehärtetem Stahle auftritt. Da man annimmt, dass dieselbe in der ganzen Masse gleichförmig verteilt, im Eisen gelöst vorhanden sei, nennt man sie auch Lösungskohle. Im geschmolzenen Eisen ist diese Form des Kohlenstoffes allein vorhanden; aus ihr bilden sich bei gewissen Temperaturen die übrigen Formen derselben heraus, deren Bildung dadurch verhindert wird, dass das Metall diese Bildungstemperaturen möglichst rasch durchläuft, also rasch abgekühlt wird. Solches Metall heisst gehärtet, und es hängen die charakteristischen Eigenschaften des gehärteten Stahles von dem Vorhandensein von Härtungskohle ab.

Beim Lösen des Metalles in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht die Härtungskohle in Form von Kohlenwasserstoffen, beim Behandeln mit kalter verdünnter Salpetersäure bleibt sie zunächst in Gestalt eines tiefschwarzen Rückstandes ungelöst, der sich beim Schütteln rasch, in der Ruhe nach einigen Minuten, bei Erwärmen auf 100° unter Gasentwicklung löst, worüber später noch ausführlicher gesprochen werden wird.

Während man, wie schon erwähnt, meistens annimmt, dass die Härtungskohle im Eisen gelöst oder mit demselben legiert sei, vermuten Howe sowie Sorby, dass dieselbe in zwei Verbindungen mit demselben vorkomme, nämlich:

α) im Verhältnis 99:1 (was etwa der Formel $Fe_{106}C_5$ entsprechen würde), von grosser Härte, im gehärteten Stahl auftretend, und

Digitized by Google

β) im Verhältnis von 99,46 : 0,54 (dem die Formel
ziemlich nahe kommen würde), weniger hart, neben Eisencarbid
im angelassenen Stahle auftretend.

d) Carbidkohle.

Die Carbidkohle, von Rinman, „Cementkohle",
wohl als Glühkohle, Halbgraphit oder chemisch gebu
Kohle bezeichnet, sondert sich nach Osmond[1]) zwischen 66
708° C. aus dem Härtungskohle enthaltenden Metalle ab, wobei
frei wird. Die Bildungstemperatur des Carbides liegt um so
je kohlenstoffärmer das Eisen ist. — Durch Steigerung der T
ratur bis etwa 40° über seine Bildungstemperatur geht dieselbe
in Härtungskohle über.

Die Legierung oder Verbindung dieses Kohlenstoffteile
dem Eisen bildet im erstarrten Metalle krystallisierte Körpe
meist von amorpher Eisenmasse umgeben sind; Mangan und
fram erschweren die Carbidbildung; Silicium in grösseren M
wirkt auf die Carbidmenge verringernd, da hiedurch die Grapl
scheidung befördert wird. Langsame Abkühlung befördert, s
Abkühlung verhindert die Carbidbildung. Beim Erwärmen
Stahles beginnt die Carbidbildung schon bei etwa 100° C. Da
hältnis zwischen Carbidkohle und Gesamtkohlenstoff hängt somit
von der Zusammensetzung des Metalles, als von dem Abküh
verhältnisse ab.

Beim Erhitzen mit starken Säuren entweicht die Carbidko
Form von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallprobe in
verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so hinterbleibt das oben er
Carbid als graue oder braune Masse, welche nach Müller
einzelnen silberglänzenden Körnchen besteht, die sich, getr
schon bei verhältnismässig niederer Temperatur entzünden.
Lösen der Eisenproben in kalter, verdünnter Salpetersäure von 1,
Gew. verbleibt es als flockiger brauner Körper, der sich bei
hitzen allmählich ohne Gasentwickelung löst, und der Lösun
braune Farbe mitteilt, die auch beim Kochen sich nur wenig
dert (Osmond und Werth).

Die Abscheidung des Carbides wurde auf mancherlei We
ermöglichen gesucht; bevor wir jedoch hierauf näher eingehen, m

---

[1]) Stahl und Eisen 1887, p. 487; 1888, p. 366; 1891, p. 640.
[2]) Ibid. 1888, p. 292.

Digitized by Google

wir auch noch verschiedene andere auf die Abscheidung des Kohlenstoffes aus Eisenlegierungen abzielende Untersuchungen erwähnen.

Eggertz[1]) erhielt beim Behandeln des Eisens mit einer Lösung von Jod in Eisenjodid einen kohligen Rückstand nach der empirischen Formel $C_{80}J + 20H_2O$ mit 60 % Kohlenstoff.

Der kohlige Rückstand, welcher beim Lösen von Eisen in Kupferchlorid-Chlorammonium zurückbleibt, wurde von Andrew A. Blair[2]) untersucht. Er fand darin:

Kohlenstoff	64,30 %
Wasser	20,28 „
Sauerstoff (direkt bestimmt) .	8,86 „
Chlor	3,76 „
Stickstoff	0,45 „
Asche	2,45 „
	100,00 %

Eine zweite Partie des Rückstandes verlor beim Erhitzen im Wasserstoffstrome 39,25 %, von denen jedoch nur 12,54 % Wasser waren. Oelige oder theerige Substanzen bildeten sich hiebei nicht. Der Rückstand war nicht krystallinisch und enthielt 57,84 % Kohlenstoff und 2,91 % Asche.

Die erstere Analyse würde ziemlich genau der Formel entsprechen: $3(C_{50}H_{21}ClO_{15})NO_2$. Hievon verbleibt nach dem Erhitzen ein Rückstand von $3.C_{45}$, während die entweichenden Gase neben 19,5 H_2O noch enthalten müssen $3C_5$, $3O_{85}$, $3H_3$, $3Cl$ und NO_2.

Schützenberger und Bourgeois[3]) erhielten aus weissem Roheisen durch wiederholte Behandlung mit Kupferchloridlösung und salzsaurer Eisenchloridlösung einen braunschwarzen Rückstand, dessen Zusammensetzung im ausgewaschenen und bei 100° C. getrockneten Zustande (nach Abzug der Kieselsäure, des Graphites und anderer Fremdkörper) der Formel $C_{11}H_6O_3$ entsprach. Dieses Kohlehydrat wurde von ihnen als Graphithydrat bezeichnet, und steht der Graphitsäure von Brodie oder dem Berthelotschen Hydrographitoxyd nahe.

Die fragliche Verbindung gibt bei 250° rasch Wasser ab, ohne sich aufzublähen; sie wird von gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme lebhaft angegriffen und geht unter Entwickelung roter Dämpfe

[1]) Berg- u. Hüttenztg. 1863, p. 373; 1875, p. 440; 1881, p. 264.
[2]) American Chemical Journal **8**, p. 241.
[3]) Compt. rend. **80**, p. 911; auszugsweise Chem. Centralbl. 1875, p. 387.

Digitized by Google

in eine rotbraune amorphe, in Salpetersäure lösliche, in Alkoh kalien, Ammoniak und reinem Wasser ebenfalls lösliche, aber durch Zusatz neutraler Salze fällbare Substanz über. Die ammoniak Lösung gibt nach Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks m tallsalzen hellbraune Verbindungen. Die mittlere Zusammens des Nitroproduktes ist

Kohlenstoff	52,27 %
Wasserstoff	3,52 „
Stickstoff	2,76 „
Sauerstoff (Differenz) . .	41,25 „

Im Rohre erhitzt, zersetzt es sich unter Blausäuregeruc hinterlässt einen schwarzen Rückstand, welcher durch Salpete wieder in ein braunes Produkt verwandelt wird.

Obige Zahlen führen für die als Nitrographitoïns bezeichnete Substanz zu der Formel $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$; Schü berger und Bourgeois halten dieselbe für identisch mit d Eggertz durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen erha eigentümlich braungelb gefärbte Lösungen gebenden Substanz. dampft man die salpetersaure Lösung, welche den chemisch gebu Kohlenstoff als lösliche Nitrographitoïnsäure enthält, zur Tr und behandelt mit Alkohol, so bleibt Kieselsäure und Graphit un während die Nitrographitoïnsäure etc. in Lösung geht. Auf Verhalten wollten die beiden Beobachter eine Methode zur Bestin von Graphit und gebundenem Kohlenstoff gründen.

Zabudsky[1]) löste ein Roheisen, das neben 4,104 % g denem Kohlenstoff angeblich weder Graphit, noch Schwefel Phosphor enthielt, mit Natrium-Kupferchlorid, und fand, dass d bleibende dunkelbraune Rückstand, der sich ganz wie ein Kohle verhielt, am besten der Formel $C_{12}H_6O_3$ entsprach. Dieselbe Zusa setzung zeigten die durch Zersetzung dieses Roheisens mit Chlo oder auf elektrolytischem Wege erhaltenen Rückstände. Dieses hydrat lässt sich leicht nitrieren und gibt sehr leicht Halogende so z. B. die Jodverbindung $C_{60}H_{29}JO_{15}$.

Von besonderem Interesse sind die diesbezüglichen Untersuch Ed. Donaths[2]), die wir deshalb wörtlich anführen wollen.

„Spiegeleisen wurde in gröberen Stücken zuerst mit Na

[1]) Prot. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, 8; Ber. d. che 15, p. 946.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, p. 149.

Digitized by Google

Kupferchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis das anfangs ausgeschiedene Kupfer ebenfalls weggelöst war (was bei den in Arbeit genommenen Mengen eine zeitraubende Operation war), dann mit einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Eisenchlorid in der Kälte und zuletzt mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme anhaltend digeriert, um sicher alles Eisen in Lösung zu bringen. Der braunschwarze Rückstand wurde dann abfiltriert, mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser und zuletzt mit heissem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

„Er gab bei der Elementaranalyse folgende Werte

C	58,13 %	H	2,52 %
	58,39 „		2,90 „
	57,86 „		2,86 „

er war jedoch stets, trotz sorgfältigsten, bis zum völligen Verschwinden der Silberreaktion fortgesetzten Auswaschens etwas chlorhaltig, zeigte aber bei einer Verbrennung mit reinem Kalk im Glasrohr aus dem erhaltenen Chlorsilber nur 0,03 % Chlor; er gab einen weissen Veraschungsrückstand von 1,28 %, welcher nach der qualitativen Untersuchung fast nur aus Kieselerde bestand."

„Wie man sieht, weichen die erhaltenen Resultate von denen, die Schützenberger und Bougeois erhielten, nicht unwesentlich ab, was nicht unerklärlich ist, nachdem in beiden Fällen nicht konstatiert werden konnte, ob man es mit chemischen Individuen oder mit Gemengen zu thun hatte. Aber in gleicher Weise wie durch diese, ist durch die angeführten Ergebnisse konstatiert, dass beim Behandeln von Eisen (das wie Spiegeleisen nur chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten soll) mit Kupferchlorid oder Kupferoxydsalzen überhaupt, der Kohlenstoff des Eisens, welcher dabei in Lösung geht, nicht als Kohlenstoff selbst, sondern als eine ausgesprochen organischen Charakter besitzende, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindung zurückbleibt, deren Bildung nicht gut erklärlich ist, wenn man annehmen sollte, dass der Kohlenstoff mit dem Eisen nicht in chemischer Atomverbindung enthalten ist. Diese braunschwarze Substanz wurde dann in der von den oben genannten Forschern angegebenen Weise mit Salpetersäure in diejenige Verbindung übergeführt, welcher diese den Namen Nitrographitoïnsäure gaben und zeigte ganz die von ihnen beschriebenen Eigenschaften."

Hiezu macht Ed. Donath die ganz richtige Bemerkung: „der Name Nitrographitoïnsäure für die vorliegende Verbindung sagt eigent-

Digitized by Google

lich zu viel, denn es ist nicht erwiesen, dass sie sich in ihrer stitution an die Graphitsäure anschliesst, und auch nicht, dass Nitroderivat ist; ein weniger bestimmter Name, wie etwa bazeïnsäure, würde vielleicht gegenwärtig sich mehr emp

„Versuche, sie aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln stallinisch zu erhalten, misslangen. Bei der Elementaranalyse folgende Zahlen erhalten:

C	H	N
51,62 %	2,9 %	2,52 %
51,80 „	2,97 „	2,60 „
51,89 „	2,86 „	

„Diese Zahlen stimmen bedeutend besser mit den von Schü berger und Bourgeois für diese Verbindung erhaltenen ü

„Aeusserst bemerkenswert ist das grosse Tingierungsver dieser Nitrographitoïnsäurelösungen, welches aber weit über wird von dem Ammoniaksalz derselben, das durch Neutral dieser Säure mit Ammoniak und Verflüchtigung des Ueberso desselben durch Verdampfen der Lösung im Wasserbade al schwarzer, glänzender, spröder Körper erhalten wird. Es ist Säure zweifellos diejenige Substanz, welche bei der „Eggertzp die charakteristische Färbung der mit Salpetersäure erzielten lösung verursacht. Diese Substanz in angegebener Weise rei gestellt, eignet sich zweifellos am besten zur Darstellung von N lösungen für die Eggertzprobe, da sie eben dadurch ein gleichung mit der gleichen Substanz ermöglicht und nicht mit anderen Substanzen, die, wie die wohl nur im Vorschlag geblie gebrannter Zucker, Kaffee etc., bloss ähnlich gefärbte Lösungen oder selbst wie die von Eggertz später vorgeschlagenen Lö gemische von Chloriden des Eisens, Kobalts und Kupfers. Die Lös des nitrographitoïnsauren Ammoniaks gibt mit Metallsalzlös licht- bis dunkelbraune flockige Niederschläge."

„Das so erhaltene Barytsalz gab bei der Analyse

25,30 % C, 1,25 % H
24,96 % C, 1,30 % H und 41,70 % Baryt,

das Bleisalz enthielt 60,78 % Bleioxyd."

Bei der auf elektrolytischem Wege, nach Weyls Metho folgten Lösung von Spiegeleisen erhielt Zabudsky (wie oben erwähnt) einen Rückstand von der Zusammensetzung C_1

Digitized by Google

Osmond und Werth[1]) wählten einen Stahl von folgender Zusammensetzung zur Lösung nach Weyls Methode:

Kohlenstoff . . .	0,49 %
Silicium	0,075 „
Schwefel	0,024 „
Phosphor	0,041 „
Mangan	0,37 „

Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, im luftleeren Raume getrocknet und auf tarirtem Filter gewogen. Die bezüglichen Daten, sowie die Art der Behandlung des Stahles vor der Lösung ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Zustand des Stahles	Geschmiedet und ohne Vorsichtsmassregeln abgekühlt	Geschmiedet und geglüht	In kaltem Wasser gehärtet	Gehärtet und ausgeglüht
Zusammensetzung des trockenen Rückstandes:				
Eisen	78,40	82,38	52,50	83,22
Kohlenstoff	12,00	11,27	18,90	9,92
Wasser	8,40	6,40	26,07	5,48
Summe .	98,80	100,05	97,47	98,62
Gewicht des trockenen Rückstandes in Prozenten des Stahlgewichtes	3,31	4,11	1,61	4,14
Kohlenstoff in Prozenten des Stahlgewichtes:				
aus obigen Ziffern berechnet	0,397	0,463	0,306	0,41
direkt gefunden . . .	0,476	0,497	nicht bestimmt	0,497
Kohlenstoffverlust .	0,079	0,034	etwa 0,19	0,087
Absolutes Gewicht des gelösten Eisens in Gramm	11,280	9,806	11,520	10,304
Dauer d. Lösung, Stunden	6	5	5	5

Diese Analyse, sowie schon der Anblick der Proben zeigten, dass der Rückstand ein Gemenge von grauen, magnetischen Flittern von metallischem Ansehen mit einer schwärzlichen, amorphen, gelatinösen Substanz darstellte, welch letztere in ausgeglühtem Stahl sehr zurücktritt, in gehärtetem Stahle dominierte.

[1]) Mémorial de l'Artillerie de la Marine 1887, p. 240.

Digitized by Google

Die ersteren sind wesentlich eine Verbindung von Eisen Kohlenstoff, für welche eine Formel aufzustellen Osmond und W für verfrüht halten; die andere scheint ein Kohlehydrat zu sein

J. O. Arnolds und A. A. Read[2]) haben fünf Stahlsorte zwischen 0,96 und 0,06 % Kohlenstoff nach einer Modifikatio Verfahrens von Weyl und Binks gelöst, und hiebei einen Rück erhalten, welcher

bei	Stahl	mit	ca.	1	%	C	92 %
„	„	„	„	0,5	„	„	87 „
„	„	„	„	0,25	„	„	78 „

des Gesamtkohlenstoffes enthielt. Sie setzen den Verlust nich Rechnung des Härtungskohlenstoffes, sondern nehmen an, das abhängig von der Elektrolyse, kohlenstoffarme Mutterlauge vo angewendeten Salzsäure gelöst wurde. Der Rückstand wurd einem glatten Filter gesammelt, mit Alkohol und Aether gewa im Vakuum getrocknet und analysiert. Nach ihnen kommt „normale Carbid" in zwei chemisch identischen Formen vor. normalem Stahl wurde ein grünlichschwarzes Pulver erhalten — leicht gepulvertes krystallinisches Carbid, teilweise durch das Lös mittel zersetzt. Aus gehärtetem Stahl wurde äusserst fein ver Carbid abgeschieden. In sorgfältig enthärtetem Stahl wurden weisse Blättchen gefunden, Sorbys „pearly substance", dere sammensetzung genau der Formel Fe_3C entsprach.

Dass Zabudsky bei Zersetzung graphitfreien Roheisen Chlorsilber einen Rückstand von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_3$ wurde schon erwähnt.

Abel[3]) verwendete als Lösungsmittel Kaliumbichroma verdünnte Schwefelsäure. Die zugesetzte Chromsäure soll die W stoffentwickelung und damit das Entweichen von Kohlenwasser verhindern. Er erhielt hiebei einen schwarzen, schweren, Luft sich nicht entzündenden, pulverigen Rückstand, der durch Salzsäure unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe grösst zerlegt wurde.

---

[1]) A. Bartoli und G. Papasogli haben kürzlich auf einen Kör merksam gemacht, welchen sie Mellogen nennen und der unter ä Bedingungen entsteht (Il niuvo Cimento 8, p. 278).

[2]) Proc. of the Chem. Soc., 3. Mai 1894.

[3]) Engineering **39**, 1885, p. 150.

Digitized by Google

Gehärteter Stahl gab 4,7 %, ausgeglühter bis über 90 % Rückstand von nachstehender Zusammensetzung:

	Eisen	Kohlenstoff	Wasser
Kalt gewalzter Cementstahl . .	92,77 %	6,92 %	0,93 %
Geglühter Cementstahl	91,80 „	7,04 „	1,32 „
Angelassener Cementstahl . . .	89,92 „	7,23 „	2,28 „
Kalt gewalzter anderer Stahl . .	90,87 „	7,12 „	2,09 „

Das Verhältnis Fe:C entspricht etwa der Formel Fe_3C mit 93,33 % Fe und 6,67 % C. Hieraus schliesst Abel auf die Existenz des bereits von Karsten vermuteten Carbides Fe_3C in kalt gewalztem oder ausgeglühtem Stahl.

Müller[1]) übergiesst das möglichst zerkleinerte Metall in einem Becherglase mit 10%iger Schwefelsäure, und lässt dieselbe unter einem langsamen Strom von Leuchtgas einige Tage einwirken. Der Rückstand wurde auf einem tarierten Filter gesammelt, mit sehr viel kochendem Wasser, dann mit Aether und Alkohol ausgewaschen, im Leuchtgasstrome bei 120° getrocknet und schliesslich im Leuchtgasstrome völlig erkalten gelassen. Das Präparat ist nämlich so pyrophorisch, dass es sich von selbst entzündet, wenn es sich noch eben warm anfühlt. Die Substanz enthält chemisch gebundenes Wasser, welches es beim Glühen in Leuchtgas abgibt; die im Leuchtgasstrome geglühte Verbindung ist in verdünnter Säure weit leichter löslich. Der Wassergehalt des Carbides beträgt 0,5 bis 1,0 %, der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 6,6 und 7,7 %, er beträgt im Mittel 7,2 %. Müller schliesst aus seinen Untersuchungen auf die Existenz eines Carbides von der Formel Fe_3C.

Das Carbid wird von Kupfersalzlösungen nur äusserst schwierig angegriffen; mässig konzentrierte Salz- oder Schwefelsäure lösen es unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen unter Hinterlassung nur geringen Rückstandes, welcher ungefähr der Formel FeC_8 entspricht.

Vollkommen gehärteter Stahl, wie ihn Müller durch Glühen von kleinen Mengen Bohrspänen in einem kleinen Platintiegel und Abschrecken des ganzen Tiegels in kaltem Wasser erhielt, gibt beim Lösen in kalter, verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand; weisses Roheisen hinterlässt aber selbst unter diesen Umständen erhebliche Rückstandmengen.

Bei der Auflösung des vollkommen gehärteten Stahles in verdünnter Säure entweicht der gesamte Kohlenstoff in Form von Kohlen-

[1]) Stahl und Eisen 1888, p. 291.

Digitized by Google

wasserstoff. Bewirkt man hingegen die Lösung unter Auss von nascierendem Wasserstoff, so bleibt der Kohlenstoff als s zurück.

Dr. Prost in Lüttich stellte Versuche über die Löslichkeit weissen Roheisens in Salzsäure von verschiedener Konzentrati Das verwendete Roheisen enthielt:

Eisen	85,920 %
Gebundener Kohlenstoff . .	2,685 „
Graphit	0,465 „
Phosphor	2,700 „
Silicium	0,915 „

Er liess stets auf das Roheisen doppelt so viel Salzsäu wirken, als zur Lösung eines gleichen Gewichtes reinen Eisen der Formel

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + 2H$$

notwendig gewesen wäre. Die Säurekonzentration wechselte na stimmten Verhältnissen. Jede Probe wurde 6 Stunden lang auf Bade auf etwa 85° C. erwärmt.

Ein Vergleich der Rückstände ergab zunächst, dass deren sehen wechselt, und dass der gesamte Rückstand (4,19 bis 41 um so grösser war, je verdünntere Säure (311,00 — 29,32 g H Liter) angewendet wurde. Die Analyse der Rückstände zeigte dass ihre Zusammensetzung wechselt; sie beweist, dass mit de zentration der Säure:

1. Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Phosphor (Kohlenstoff = 2,35 bis 12,54 %; Wasserstoff = 0,12 bis 2, Phosphor = 0,93 bis 11,66 %).

2. Der Eisengehalt abnimmt (91,80 — 23,22 %).

Noch lehrreicher ist es, wenn man die Menge der Besta des Rückstandes auf eine gleiche Roheisenmenge, z. B. auf 10 berechnet. Dann ergibt sich, dass bei zunehmender Säurekonzent also bei zunehmender Angriffsenergie auf das Roheisen, der Rüc enthält:

Eisen	37,947 — 0,972
Kohlenstoff . . .	1,047 — 0,625
Wasserstoff . . .	0,050 — 0,087

Bezüglich des Phosphors sind die Resultate unregeln Säuren von mittlerer Konzentration lieferten die grösste Menge phor im Rückstande.

Digitized by Google

Auf diese Versuche hat de Koninck[1]) folgende Schlüsse gegründet:

„Ist die bei den Versuchen verwendete Säuremenge bekannt, ebenso die Zeit, während welcher Säure und Roheisen im Kontakt waren, so ist klar, dass das Roheisen, wenn es eine vollkommen homogene Masse wäre, sich in allen Fällen ganz auflösen oder stets einen in Menge und Zusammensetzung identischen Rückstand übrig lassen müsste. Da dies nicht der Fall ist, so muss man annehmen, dass das Roheisen verschiedene Verbindungen enthält, deren einige sich in den Säuren leichter auflösen, als andere. Dies schliesst schon Halm[2]) aus seinen Versuchen. Auch ist leicht erklärlich, dass die Rückstandmenge mit schwachen Säuren grösser ist, und dass die von 100 Teilen Roheisen im Rückstande verbleibende Eisenmenge abnimmt, wenn die Säurekonzentration steigt."

Dies erklärt auch die übrigen erwiesenen Thatsachen, nämlich:

1. Dass die Kohlenstoffmenge im Rückstande abnimmt, aber dass der Kohlenstoffgehalt derselben mit der Säurekonzentration wächst;

2. dass die Wasserstoffmenge im Rückstande von 100 Teilen Roheisen wächst, folglich auch der Wasserstoffgehalt des Rückstandes mit der Intensität der Säureeinwirkung zunimmt.

Koninck nimmt an, das Roheisen bestehe aus reinem, in verdünntester Säure löslichem Eisen und aus drei Carbureten, die zu ihrer Inangriffnahme eine verschieden konzentrierte Säure bedürfen; ferner dass, wie es den Thatsachen entspricht, durch die Säureeinwirkung auf jedes Carburet sich verschiedene Kohlenstoffverbindungen bilden, teils gasförmige oder flüchtige, teils bei gewöhnlicher Temperatur feste. Das Gewicht des in Frage befindlichen Roheisens sei P und das Kohlenstoffgewicht jedes Carburetes α, α', α''; weiter seien a, a', a'' die Teile von α, α', α'', welche nach der Einwirkung auf die Carburete als unlösliche organische Verbindungen übrig bleiben, und b, b', b'' die durch a, a', a'' fixierten Wasserstoffgewichte, endlich c, c', c'' die Eisengewichte der Carburete. Behandelt man nun das Roheisen mit einer so schwachen Säure, dass sie die Carburete nicht angreift, so wird das Eisen allein aufgelöst werden, der Rückstand wird die drei Carburete enthalten, mithin

---

[1]) Revue universelle, Sept. 1890, p. 308; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1891, Nr. 5, p. 44.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 129, p. 57.

Digitized by Google

Eisen	$= c + c' + c''$
Kohlenstoff. . .	$= \alpha + \alpha' + \alpha''$
Wasserstoff . .	$= 0$

Ist die Säure so stark, dass sie ausser dem Eisen auch das erste Carburet auflöst, so wird der Rückstand enthalten:

Eisen	$= c' + c''$
Kohlenstoff . .	$= a + \alpha' + \alpha''$
Wasserstoff . .	$= b$

Ist die Säure endlich so stark, dass sie auch das zweite und dritte Carburet angreift, so werden die gebildeten resp. Rückstände enthalten:

Eisen	$= c''$	resp.	$= 0$
Kohlenstoff . .	$= a + a' + \alpha''$	„	$= a + a' + a''$
Wasserstoff . .	$= b + b'$	„	$= b + b' + b''$

Vergleicht man diese theoretischen Resultate untereinander, so findet man, dass, entsprechend der steigenden Einwirkung auf das Roheisen:

1. Die Wasserstoffmenge im Rückstande sich allmählich von 0 bis auf ein Maximum erhöht,

2. die Eisenmenge sich von einem Maximum bis auf 0 vermindert, und dass

3. sich die Kohlenstoffmenge auch vermindert, aber ohne 0 zu erreichen, weil ein Kohlenstoffteil eines jeden Carburetes sich in fixe organische, in Säuren unlösliche Verbindungen verwandelt.

Prost hat nachgewiesen, dass, wenn die Säure eine gewisse Konzentration nicht erreichte, der Rückstand schwärzlich und dicht war; von dieser Konzentration ausgehend, änderte er dann sein Aussehen. Das muss eben erfolgen, wenn die Annahme von der Anwesenheit verschiedener Carburete im Roheisen richtig ist. Auch die verschiedenen Einwirkungserscheinungen der Salpetersäure auf Eisencarburete schreibt Koninck der Anwesenheit verschiedener Carburete zu, während einige dieselben durch die Anwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoff zu erklären suchen, was aber nur beweist, dass man dabei ausser dem Graphit den Kohlenstoff im Eisen in (mindestens) zwei Formen annimmt. Im Roheisen aber bilden die Carburete unleugbar den Hauptbestandteil; auch wäre obige Betrachtung über die Kohlenstoffverbindungen auf solche anderer Metalloide, die das Roheisen enthalten kann, anwendbar.

Prost bemerkt, dass die im unlöslichen Rückstande enthaltene Wasserstoffmenge eine solche ist, dass sie nicht ausschliesslich mit

Digitized by Google

em Kohlenstoffe verbunden sein kann. Ueber diese interessante Thatache versprach er weitere Untersuchungen.

Welcher Natur sind die Kohlenstoffverbindungen, die sich durch ie Einwirkung der Salzsäure auf das Roheisen bilden? Man nimmt n allgemeinen an, dass diese Substanzen Kohlenwasserstoffe sind. Venn die bisher unvollständigen Arbeiten über diesen Gegenstand rweisen, dass die Säureeinwirkung wirklich solche Verbindungen rzeugte, so beweisen sie doch nicht, dass sie die alleinigen sind. Eine ründliche Beleuchtung dieser Frage wird viel Zeit beanspruchen und ancherlei Schwierigkeiten darbieten. Prost hat dieselben folgendermassen gestreift. 500 g Roheisen wurden dem Vorstehenden entprechend, mit einer Säure behandelt, die 310 g HCl im Liter enthielt; der gewaschene und getrocknete Rückstand wurde mittels absolut einen Aethyläthers ausgezogen; die erlangte Lösung war braun und rgab durch Verdampfen und Trocknen einen breiigen schwarzbraunen ückstand. Derselbe enthielt

Kohlenstoff	79,70 %
Wasserstoff	10,75 „
Andere Elemente . . .	9,55 „

Diese Zusammensetzung entspricht nach de Koninck recht gut em Atomverhältnis C_3H_5 oder C_5H_8. Prost hat nicht festgestellt, b der Rest von 9,55 % dem Sauerstoff angehört. Ist dem so und er Hauptsache nach kann es nicht anders sein, so würden die der efundenen Zusammensetzung entsprechenden Molekularverhältnisse urch die Formel $C_{10}H_{16}O_9$ (?) ausgedrückt werden, und diese nähert ich jener der Kohlehydrate.

Diese Angabe muss wohl auf einem Irrtume beruhen, denn die bige Zusammensetzung führt unter der Annahme, dass die 9,55 % auerstoff seien, zu folgendem Resultate:

79,70 : 12 =	6,64	Atom C
10,75 : 1 =	10,75	„ H
9,55 : 16 =	0,60	„ O

was am besten der Formel $C_{11}H_{18}O$ entspricht.

Nach der Auflösung der Eisencarburete durch die Chlorwasserstoffsäure würden somit der Kohlenstoff oder die Kohlenwasserstoffe im Status nascens mit Wasser reagieren.

In dem Rückstande vom Roheisen hat man Schwefel im Zustande einer organischen Verbindung gefunden. Man hat früher die Hypothese von der Bildung ähnlicher Verbindungen in Gasform angenommen,

Digitized by Google

um den stattfindenden Verlust bei Bestimmung des Schwefels gewisse Prozesse zu erklären, und Halm hat einen schwefell Niederschlag erhalten, indem er die gasförmigen Produkte von eines Roheisens in Salzsäure durch eine Lösung von Quecksilber leitete.

H. Behrens und A. R. van Linge[1]) bemerkten beim L von Cementstahl krummlinige Figuren einer härteren Substanz, durch Anlauffarben und durch Aetzen stärker hervorgehoben konnten. „Da die Aetzung recht wohl bis zu 0,3 mm Tiefe for werden konnte, liess sich Isolierung der harten Substanz ver Bei einem ersten Versuch mit rauchender Salzsäure wurde ein beute von 2 % des angewandten Rohstahles erhalten; besser g erwies sich Schwefelsäure mit dem 4fachen Volum Wasser ve Hiemit stieg die Ausbeute auf 3,5 %, später, nachdem alle Vo massregeln ausprobiert waren, auf 5 %. Während der erste Stunden bemerkte man verhältnismässig schwachen Geruch von L wasserstoffen, später, wenn das Abfallen metallischer Teilchen l wird das entweichende Gas entschieden übelriechend, und zuletz sich ein so starker Knoblauchgeruch bemerklich, dass man tr Herstellungsweise aus bestem schwedischen Eisen und Holzko Phosphorwasserstoff denken muss. Die losgetrennten meta Teilchen, denen ein wenig Kohle beigemengt ist, werden von Zeit durch Schütteln mit Wasser und Abgiessen abgesonder gemengte Eisenteile werden durch Erwärmen mit 5 %iger Sc säure entfernt und nach Aufhören der Wasserstoffentwickelu übrig gebliebene metallische Pulver wiederholt mit Wasser ges und die trübe Flüssigkeit abgegossen, um Flocken von Kohle teilen und abzuschlämmen. Schliesslich muss man mehrm destilliertem Wasser auskochen, um die letzten Reste von Sä löslichen Eisenverbindungen wegzuschaffen, die das Präparat v des Trocknens missfarbig machen würden. Bei dem ersten und Auskochen trat nochmals starker Knoblauchgeruch auf. Na Trocknen erschien der Rückstand als ein gröbliches hellgraues von starkem Metallglanz, an zerstossenes Spiegeleisen erinnern einem Stahlmagneten wurde er fast ebenso stark angezogen, wi Feilspäne vom Stabeisen. Die Härte wurde ein wenig höl funden, als die von Apatit, dagegen niedriger als die von Fens sie kann zu 5,2 bis 5,3 angesetzt werden. Dabei erwies s

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, p. 513.

Digitized by Google

Substanz so spröde, dass sie im Achatmörser leicht zu feinem Pulver zerrieben werden konnte. Unter dem Mikroskope kamen nicht Krystallkörner, sondern metallische Flitter und Drähte zum Vorschein."

Eine vorläufige qualitative Untersuchung ergab einen hohen Gehalt an Kohlenstoff und einen geringen Gehalt an Phosphor, immerhin soviel, dass er mittels Ammoniummolybdates und Salpetersäure in dem Auszuge einer Schmelze mit Natriumcarbonat und Salpeter ohne Mühe nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Untersuchung, von Herrn van Linge ausgeführt, ergab 6,6 % Kohlenstoff. Nimmt man als mittleren Kohlenstoffgehalt des Rohstahles 0,74 % an (Stahl für Messer und Federn), so ergibt sich eine Anhäufung in den harten Flittern auf das 9fache des mittleren Betrages, und in Anbetracht, dass unter günstigen Umständen die Ausbeute an harten Flittern sich auf 5 % des Rohstoffes beläuft, ein Kohlenstoffgehalt der Zwischensubstanz von höchstens 0,4 %. Die Härteprüfung lässt diesen Kohlenstoffgehalt noch zu hoch erscheinen. Auf geätzten Schliffen findet man durch Härteprüfung unter dem Mikroskop für die krummen Aeste und Zweige die Härte = 5; für die Zwischensubstanz = 3,5 bis 3,7, das will sagen, gleich der Härte von Eisen mit 0,1 bis 0,2 % Kohlenstoff. Die Abweichung erklärt sich bei genauer mikroskopischer Untersuchung von Schliffen, die etwa 0,1 mm tief geätzt sind. Hiebei findet man zwischen den stark hervortretenden glänzenden Linien ein matteres und schwächeres Relief, stellenweise Würfelumrissen entsprechend. Bei fortgesetztem Aetzen wird es undeutlich und verschwindet schliesslich. Man hat es hier mit einer untergeordneten Anhäufung von Kohlenstoff zu thun, durch welche der Kohlenstoffgehalt der Zwischensubstanz um die Hälfte, oder gar noch weiter erniedrigt wird, und hat sich vorzustellen, dass bei der Behandlung mit Säuren zunächst weiches Eisen, danach, gleichzeitig mit dem Auftreten übelriechenden Gases, die feinen harten Streifen und Blättchen angegriffen werden."

„Bemerkenswert ist der hohe Kohlenstoffgehalt des schwer löslichen Carbides, welcher dem des kohlenstoffreichsten Weisseisens gleichkommt, welchem es auch in Farbe und Härte ähnlich ist. Für das Carbid von Weisseisen werden die Formeln Fe_4C (5,1 % C) und Fe_3C angegeben; der hier gefundene Kohlenstoffgehalt, 6,6 %, schliesst sich fast genau der letzteren Formel an. Ob in der That aller Kohlenstoff gebunden ist, konnte bei der geringen Menge von Substanz nicht ermittelt werden; wahrscheinlich ist ein kleiner Teil in graphitischem Zustande eingemengt, da bei der Behandlung des Rohstahles mit

Digitized by Google

Säuren ein wenig Kohle abgeschieden wurde. Ebenso muss
schieden bleiben, ob der Phosphor bei der Bildung kohlenstoff
Carbids eine Rolle gespielt hat. Dass er sich in demselben an
hat, darf als festgestellt gelten. Der Phosphorgehalt von Dan
eisen kann zu 0,02 % angesetzt werden, und die gesamte Men
hartem Carbid in rohem Cementstahl zu 10 %; ginge, wie
Anschein hat, aller Phosphor in dasselbe über, so würde die
Phosphorgehalt des Carbides von 0,2 % ergeben."

„Ob das harte Carbid des Cementstahles krystallinisch ist,
nicht genügend ermittelt werden, einzelne Beobachtungen sp
dafür; und von manganhaltigem und phosphorhaltigem Weisse
es ausser Zweifel, dass es sich unter dem Festwerden in eine w
grauliche und eine härtere weisse Substanz spaltet, die beide
linische Beschaffenheit haben."

Die wichtigsten Untersuchungen über die Einwirkung d
petersäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen sind wohl von Osmo
Werth[1]) ausgeführt worden.

Vergleichende Kohlenstoffbestimmungen nach den Method
Eggertz und von Boussignault ergaben:

	Methode von	
	Eggertz	Boussigna
Stahl, gewöhnlich	0,50 % C	0,492 %
Stahl, gehärtet	0,325 „ „	0,52 „
Stahl, erst gehärtet, dann rasch im Schmiedfeuer ausgeglüht und in der Asche erkaltet	0,48 „ „	0,537 „
Stahl, geschmiedet	0,52 „ „	—

Da gehärteter Stahl in Salpetersäure ohne Zurücklassun
kohligen Rückstandes löslich ist, beim Auflösen in Salpetersä
Flüssigkeit zwar eine schwächere Färbung wie angelassener
diese jedoch in beiden Fällen den nämlichen Farbenton besitzt,
suchten dieselben, ob das Kohlenstoffmanko, welches die Eg
Probe gegenüber der Boussignaultschen Methode bei geh
Stahle nachweist, nicht bei der Lösung in gasförmigem Z
entweiche.

Wenn man die Erscheinungen beim Angriff eines und de
Stahles, natürlich und gehärtet, durch Salpetersäure von 24° B. (
auf 0,5 g) aufmerksam verfolgt, so beobachtet man folgendes
Die Kölbchen waren in ein Wasserbad von 15° zur Verrin

[1]) Mémorial de l'Artillerie de la Marine 1887, p. 227 ff.

Digitized by Google

der Temperaturerhöhung gestellt. Das Eisen löste sich zuerst in 5 bis 6 Minuten unter heftiger Gasentwickelung. In diesem Augenblicke waren beide Flüssigkeiten fast ungefärbt.

Der gehärtete Stahl hinterliess am Boden des Gefässes eine intensiv schwarze Substanz, welche sich löste, und zwar beinahe augenblicklich, wenn man umschüttelte, in 2 bis 3 Minuten, wenn man es ruhig stehen liess, und färbte die Flüssigkeit dunkelbraun, ohne Gasentwickelung. Es blieb schliesslich ein leichter Niederschlag, braun, gallertartig, welcher sich in der Kälte nur äusserst langsam löste.

Der natürliche Stahl zeigt nach Auflösung des Eisens nur einen leichten, schwarzen Bodensatz, sonst mit dem des gehärteten Stahles identisch, der sich gleichfalls sehr rasch löst und der Flüssigkeit eine ziemlich schwache Färbung erteilt. Dagegen schwimmen reichliche schwarzbraune Flocken in der Flüssigkeit, welche sich nach und nach in eine gelatinöse, lichtbräunliche Masse umwandeln, und die denen ähnlich sind, welche gehärteter Stahl gibt, aber viel voluminöser.

Diese Flocken, unmittelbar nach der Lösung des Härtungskohlenstoffes filtrirt und bei 100° getrocknet, enthielten:

C	44,59 %
H_2O	22,50 „
Fe	8,05 „
O_4N	24,86 „
	100,00 %

Sie werden durchsichtig und gelatinös, wenn sie ihr Eisen verlieren.

Wenn man die Niederschläge in der Kälte filtriert und bei 100° mit einer neuen Quantität Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (25 ccm) behandelt, so lösen sich alle beide ohne bemerkbare Gasentwickelung und geben den braunen Flüssigkeiten ungleiche Färbung; die Farbenintensität scheint mit dem Volum des angegriffenen Niederschlages in Zusammenhang zu stehen.

Erwärmt man nun die ersten braunen Flüssigkeiten (welche durch Filtration vom unlöslichen Rückstande getrennt wurden) auf 100°, so bleichen beide unter Gasentwickelung; aber die Lösung des gehärteten Stahles bleicht relativ stärker, als die des natürlichen; die Gasentwickelung erscheint hier heftiger und dort erscheint sie reichlicher.

Wenn man die Gefässe, statt sie in kaltes Wasser zu tauchen, unmittelbar auf 100° erhitzt, so treten dieselben Erscheinungen in der nämlichen Reihenfolge ein, nur rascher. Fixieren wir diese Ideen

Digitized by Google

durch Zahlen, die ganz zufällig aus vielen anderen herausg
wurden.

Stahl mit 0,85 % C.

Nennen wir L_1 die gefärbten Flüssigkeiten, erhalten unm
nach der Auflösung des metallischen Fe und der Härtungskohl
Filtrieren von der unlöslichen Substanz P in der Kälte; L_2
färbten Flüssigkeiten, welche man durch wiederholte Erwärmu
Rückstandes auf 100 ° C. erhält [1]).

Alle diese Lösungen auf 50 ccm verdünnt und mit Norm
verglichen ergeben:

	Scheinbarer Kohlenstoffgehalt des St			
	natürlich		gehärtet	
L_1 (2 Minuten auf 100° erwärmt) .	0,56	1,12 %	0,91	1,17 %
L_2 (20 Minuten auf 100° erwärmt) .	0,56		0,26	

Vergleicht man neuerdings die Lösungen der Typen L_1
nach 45 Minuten oder 1 Stunde 45 Minuten Erhitzung auf 1
findet man nicht mehr als nach 45 Minuten.

	Scheinbarer Kohlenstoffgehalt des St			
Nach 45 Minuten:	natürlich		gehärtet	
L_1 (starke Gasentwickelung) . . .	0,28	0,78 %	0,39	0,63 %
L_2 (keine Gasentwickelung) . . .	0,50		0,24	
Nach 1 Stunde 45 Minuten:				
L_1 (schwache Gasentwickelung) . .	0,24	0,69 %	0,30	0,48 %
L_2 (keine Gasentwickelung) . . .	0,45		0,18	
Unter normalen Bedingungen gab die Eggertz-Probe	0,81 %		0,41 %	

Also unmittelbar nach dem vollständigen Angriff gab
natürliche und der gehärtete Stahl ganz ähnliche Färbunger
1,17 %). Die spätere Erhitzung von L_1 bewirkt die Unter
Die Lösung L_2 verblasst nur wenig und regelmässig.

Es bleibt noch zu zeigen, dass die Entfernung von L_1 von
stoffverlusten in Gasform begleitet ist.

Um den so entweichenden Kohlenstoff zu bestimmen, wur
bei dem normalen Lösen entwickelten, mit überschüssigem Sa
gemengten Gase durch einen Apparat geleitet, welcher der Hau
nach bestand aus:

---

[1]) Erfolgt die Erwärmung bei 14° C. mit Säure von 12° B. oder be
normaler Säure von 24° B., so wird die Flüssigkeit L_2 grünlich.

Digitized by Google

1. einem Kühler,

2. einem Rohre, mit Kupferdrehspänen gefüllt und zur Rotglut rhitzt, um die Stickoxyde zu zersetzen,

3. einem, ebenfalls auf Rotglut erhitzten Rohre mit CuO, um ollständige Verbrennung der C zu erzielen,

4. Trockenröhren,

5. einem Liebigschen Kugelapparate zur Absorption der CO_2.

Durch Lösung von Quecksilber in Salpetersäure überzeugte man ch, dass der Apparat gut funktionierte.

Man erhielt in dem Stahl mit 0,85 % C im Mittel aus zahlreichen Versuchen:

	Stahl	
	natürlich	gehärtet
Gasförmig entwichener C	0,342 %	0,500 %
in Lösung gegangener Rest, Δ . .	0,508 „	0,350 „
Summe .	0,850 %	0,850 %
Die Färbung der Lösung gab . . .	0,772 „	0,480 „

Man sieht, dass die Färbung der Lösung dem wirklich darin nthaltenen Kohlenstoffe proportional zu sein scheint.

Sei K der Koëffizient, mit welchem die erhaltenen Kohlenstoffehalte multipliziert werden müssen, um die wirkliche Menge des gesten Kohlenstoffes zu erhalten, so hat man:

Für natürlichen Stahl . . . . K 0,772 = 0,508
Für gehärteten Stahl . . . . K 0,480 = 0,350

oraus man für K die Werte 0,658 und 0,729 erhält, welche eine efriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Die Art der Gase, in welchen der Kohlenstoff enthalten ist, cheint innerhalb gewisser Grenzen mit den Lösungsbedingungen zu ariieren.

Es wurde erkannt CO_2 und CyH, aber das ist noch nicht alles; in Teil des Kohlenstoffes entweicht in einer Form, elcher durch KOH-Lauge nicht absorbiert wird (CO oder ohlenwasserstoff). Dieser letztere scheint für den Härungskohlenstoff charakteristisch zu sein.

Durch ammoniakalische $BaCl_2$-Lösung (CO_2), sowie durch $AgNO_3$ CyH) wurde die beim Lösen wirklich erhaltene CO_2 und CyH erittelt zu

Digitized by Google

		Stahl natürlich
C wurde gasförmig entwickelt als	CO_2	0,215 %
	CyH	0,050 „
	CO oder Kohlenwasserstoff, Δ .	0,077 „
	Summe .	0,342 %

Die Gegenwart von durch KOH nicht absorbierbaren G sehr bemerkenswert. Sie wurde nachgewiesen, indem in de beschriebenen Apparat zwischen die Röhren mit Cu und mit C Kaliapparat eingeschaltet wurde. Der zweite Liebigsche apparat am Ende der Verbrennungsröhre ergänzte das Gewi gehärteten Stahl, nicht aber für natürlichen.

Diese Beobachtungen geben neue Andeutungen über die quellen der Eggertzschen Methode und lassen die Möglichkeit sehen, denselben abzuhelfen.

Andererseits präzisiert sie (durch genügend bestimmte nungen) die Unterscheidung zwischen Härtungs- und Cementl

Osmond und Werth ist es selbst gelungen, Kohlenstof dungen zu finden, welche sich in Gegenwart von HNO_3 so ve wie die zwei Modifikationen des Kohlenstoffs im Stahl.

Die eine ist Eisencarbon, das durch Erhitzen von Amm Ferrocyanür erhalten wird, die andere bei mässiger Temper wonnene Zuckerkohle (man unterbricht die Erhitzung, wenn die Masse aufgehört hat, im Wasser teilweise löslich zu sein).

Die erstere verhält sich wie Cement(Carbid-)kohle; angegriffen unter Bildung der braunen, gelatinösen Masse, die Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. fast unlöslich ist.

Die Zuckerkohle löst sich im Gegenteile wie Härtungskoh genommen die zu stark erhitzten Teile) und die braune Lösu färbt sich teilweise bei 100° C. unter Gasentwickelung.

Aber Osmond und Werth wollen sich auf diese zufällige Uebereinstimmung nicht stützen, sie sind eben n gleichungspunkte, welche gesucht und gefunden wurden.

Die Menge und der Kohlenstoffgehalt der beim Lösen dener Eisensorten in Säuren entwickelten Gase haben Helge ström und Gunnar Paijkull[1]) ermittelt. Da die Auflösu Luftzutritt erfolgte, versuchten sie gleichzeitig in der er Lösung den Eisengehalt mit Kaliumpermanganat zu titriere

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, p. 683.

Digitized by Google

rhaltenen Resultate waren jedoch schwankend und gewöhnlich zu loch, woraus sie schlossen, dass sich ein Teil des Kohlenstoffs in rgend einer organischen, eigentümlich riechenden Verbindung in ler Flüssigkeit gelöst befinde. Thatsächlich verschwand der Ge- uch während der Titrirung, und zwar sogar früher, als Färbung intrat.

Die erhaltenen Resultate sind im folgenden zusammengestellt:

ohlenstoff nd Eisen (total) %	Eisensorte	Kubikcentimeter Gas von 1 g Fe	Kohlenstoff im Gas %
0,00	Reines Eisen (Atomgewicht 55,91) soll entwickeln	399,6	—
0,11	Eggertz' Normaldraht	398,7	—
0,20	Eisendraht	396,9	—
0,26	Eggertz' Normaldraht	392,5	0,180
		393,6	0,165
0,50	Eisendraht von Bofors	378,5	0,346
0,60	Eisendraht von Bofors	386,3	0,356
0,60	Eisen	391,3	—
1,00	Stahldraht von Bofors	356,0	0,242
1,00	Bessemerstahl mit 0,13 % Graphit (Temperkohle)	383,2	0,776
		380,2	0,645
1,30	Eggertz' Normaldraht	353,3	0,492
3,28	Weisses Roheisen mit 0,41 % Graphit	297,8	1,94
		298,4	2,12
3,80	Graues Roheisen mit 3,45 % Graphit	383,3	—
3,87	Weisses Roheisen:		
	gelöst in Schwefelsäure	295,7	2,245
		290,8	2,276
		282,8	2,235
	gelöst in Salzsäure	309,5	2,546
		311,1	2,552
3,90	Graues Roheisen mit 3,55 % Graphit	372,0	—
4,24	Weisses Roheisen	296,3	2,806
6,37	Ferromangan mit 84,30 % Mn, 7,72 %, Fe kein Graphit	287,5	3,80

Hieraus folgt, dass:

1. der als Kohlenwasserstoffgas entweichende Kohlenstoff dem gebundenen Kohlenstoff nicht proportional ist,

2. keine der untersuchten Eisensorten weder ihren ganzen Gehalt n gebundenem Kohlenstoff, noch einen proportionalen Teil desselben ls Gas abgegeben hat,

3. Salzsäure grössere Volumina und mehr Kohlenstoff in Gas iefert als relativ gleich starke Schwefelsäure (1:25),

Digitized by Google

4. das entwickelte Gasvolum [1]) dem Gehalte an chem bundenem Kohlenstoffe nicht proportional ist.

Der Einfluss der Härtung auf die entwickelten gasförmig dukte spricht sich in folgenden Daten aus:

Analyse	Eisensorte	Kohlenstoffgehalt %	Ungehärtet		Geh
			ccm Gas aus 1 g Fe	g C im Gas aus 1 g Fe	ccm Gas aus 1 g Fe
I. 1	Eisendraht von Bofors . . .	0,30	393,8	0,0009	398,5
2	„ „ „ . . .	„	„	0,0013	„
II. 1	„ „ „ . . .	0,50	384,9	0,0015	397,5
2	„ „ „ . . .	„	—	—	„
3	„ „ „ kalt gehämmert . .	„	380,4	0,0012	—
4	Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert . .	„	„	0,0013	—
III. 1	Eisendraht von Bofors . . .	0,60	386,3	0,0034	395,0
2	„ „ „ . . .	„	„	0,0038	„
IV. 1	„ „ „ . . .	1,00	356,0	0,0025	386,1
2	„ „ „ . . .	„	„	0,0023	„
3	„ „ „ . . .	„	354,0	0,0016	386,1
4	„ „ „ . . .	„	355,6	—	—
5	„ „ „ kalt gehämmert . .	„	345,1	0,0012	—
6	Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert . .	„	345,4	0,0013	—
V. 1	Eggertz' Normaldraht . . .	1,30	359,2	0,0051	383,4
2	„ „ . . .	„	353,3	—	384,3
3	„ „ . . .	„	351,2	0,0084	—

Somit gibt gehärteter Stahl ein grösseres Volum und ein stoffreicheres Gas als ungehärteter [2]).

Anhangweise möge noch der mikroskopische Befund in Eis Stahlmaterialien nach Osmond [3]) besprochen werden.

Er unterscheidet, abgesehen von der Schlacke, 5 versc Bestandteile:

1. Der erste Bestandteil ist reines (oder doch wenigstens reines) Eisen, welches derselbe als konstituierenden Bestand Uebereinstimmung mit Howe) Ferrit nennt. Anfangs erhä

[1]) Aber auch nicht die Unterschiede zwischem dem thatsächlich entw und dem aus dem Eisengehalte berechneten Gasvolum. D.

[2]) Doch sind auch hier die Differenzen der entwickelten Gasvolu Kohlenstoffmengen durchaus nicht proportional.

[3]) Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au Bull. de la Soc. d'encouragement, 1895, p. 480.

Digitized by Google

selbe durch das Reliefschleifen eine Politur, beim fortgesetzten Schleifen granuliert er sich, und zwar um so schneller und um so tiefer, je weniger kompakt er ist, und wenn er in erheblichen Mengen auftritt, löst er sich endlich zu polyedrischen Körnern auf. Das Polieren auf Pergament mit Gips und Lakritzensaft bewirkt denselben Effekt weit schneller ohne Färbung. Drei- bis viermalige Behandlung mit Jodtinktur erzielt unter den genannten Bedingungen dieselben Resultate. Ferrit bleibt stets ungefärbt, vorausgesetzt, dass er genügend rein und kompakt ist.

Salpetersäure zeigt sehr gut die Fugen der Körner, aber je nach den (sehr verwickelten) Umständen bewirkt sie Färbung oder auch nicht. — Behandelt man ein Blättchen sehr weichen polierten Stahls unter dem Mikroskope bei vertikaler Beleuchtung mit verdünnter Salpetersäure (2 Vol. Säure von 96° B. und 998 Vol. Wasser), so sieht man nach etwa ½ Stunde einige Ferritkörner gelblich oder bräunlich gefärbt, während andere, ohne sich zu färben, matt oder kaum angegriffen werden. Die Patina der bräunlichen Körner haftet gewöhnlich nach dem Abtrocknen daran. — Verwendet man 2 %ige Salpetersäure, so nehmen die Ferritkörner verschiedene Färbungen an, so dass oft ein Korn mehrere Farben zeigt. Diese Färbungen sind den Anlauffarben ähnlich, und man hat gleichzeitig gelbe, braune, purpurfarbene, blaue, grüne und farblose Körner mit ununterbrochenem Uebergange. Die im Moment des Eintauchens entstehende Patina wird durch das Abtrocknen mehr oder weniger zerstört. — Es ist schwer, die rasche Einwirkung 20 %iger Salpetersäure zu verfolgen, aber sie bewirkt eine mehr oder minder tiefe Aetzung ohne Färbung. — Dies führt auf den Gedanken, dass der Angriff mit der Bildung eines dünnen Häutchens von Oxyd oder einer anderen Verbindung beginne. Je nachdem die Bildung dieses Häutchens schneller oder langsamer als die Lösung erfolgt, tritt Färbung auf oder nicht, und wenn sie auftritt, kann sie unter günstigen Umständen die Farbenreihe in aufsteigender oder absteigender Richtung durchlaufen. Die Erscheinungen sind so kompliziert, dass man selbst in den beststudierten Fällen nicht voraussehen und wissen kann, ob man bei Behandlung eines Stahles mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration und bei bestimmter Einwirkungszeit einen Teil des Ferrits oder allen Ferrit gefärbt erhalten wird oder nicht. Die Salpetersäure kann somit als Reagens bei der mikrographischen Analyse nicht empfohlen werden. Mindestens müssen die hiedurch bewirkten Reaktionen auf andere Weise controliert werden.

Digitized by Google

2. Das zweite Formelement des Stahles ist das von K
und Caron vermutete und von C. G. Müller, Sir Fr. A
mehr oder minder unzersetzt isolierte Eisencarbür, für
nach den verschiedenartigsten übereinstimmenden Untersuchun
Formel Fe_3C wahrscheinlich ist, worin ein Teil des Eisens
Mangan oder Chrom ersetzt sein kann. Howe nennt diesen
Cementit, und der darin enthaltene Kohlenstoff wurde als Ce
kohle (carbone de cémentation von Caron), Glühkohle (
de recuit nach Osmond und Werth) und als normale C
kohle (carbone du carbure normale nach Ledebur) bez
Thatsächlich ist der Cementit in Cementstahl zu grösseren
elementen angehäuft und am leichtesten zu studieren. Er tri
auf in Gestalt isolierter Gruppen, die zu einem grossmaschige
gonalen Netze verbunden sind, und in einfachen, öfters krumm
Blättern in abwechselnden Schichten mit Ferrit. Trotz der Be
Dr. Sorbys, welche Osmond lange Zeit teilte, glaubt er he
Cementit des Blasenstahles mit den harten Bestandteilen des
und Schweissstahles identifizieren zu können. Diese Ansicht
durch die Analysen Ledeburs, welche durchaus gleiche Zus
setzung nachwiesen, sowie durch seine eigenen mikrograp
Beobachtungen bestärkt. Allerdings haben Arnold und Re
Lösungsrückstande nach Weyls Methode zwei Carbide unters
das eine weiss und glänzend, das andere grau und matt; a
Zusammensetzung beider ist gleich, und der Unterschied beste
darin, dass die glänzenden Blättchen kompakt, die matten a
weilen weniger dicht gelagert und runzelig sind.

Die charakteristische Eigenschaft des Cementites ist seine „
im mineralogischen Sinne des Wortes. Dr. Müller gibt i
Härte des Feldspates (H = 6), was Osmond für richtig hä
zwischen 5 und 7 variierenden Angaben Professor Behrens
sich erklären, und zwar die höchsten durch die Gegenwart des
die niedrigsten durch Desaggregation. Diese Härte übertrifft d
aller anderen Bestandteile des Stahles (worunter gehärteter un
angelassener verstanden ist), und es ermöglicht das Reliefschlei
leichte Isolierung des Cementites[1]), wenn er nicht zu fein
ist, um im Mikroskope erkennbar zu sein.

Das Aetzschleifen mit Gips und Süssholzextrakt, so

[1]) Das Reliefschleifen mit Schmirgel genügt schon, um die gro
risse der Struktur des Blasenstahles erkennen zu lassen.

Digitized by Google

von Osmond angewendet wurde, bewirkt kaum Färbung des Cementites.

Jodtinktur, bis 8mal angewendet, bewirkte keine Färbung und lässt dem Cementit seinen silberweissen Glanz bei senkrechter Beleuchtung. Ebenso wirkt in der Kälte Salpetersäure von 20 % während mindestens 40 Minuten und solche von 2 % während längerer Zeit.

3. Sorby hat zuerst unter dem Namen „pearly constituent" einen binären Bestandteil beschrieben, welcher aus abwechselnd harten und weichen, sehr feinen Lamellen besteht; Howe hat sie als Perlite bezeichnet. Dieser Körper zeigt bei schiefer Beleuchtung ein perlmutterartiges Irisieren (woher der Name rührt), wenn nur die weichen oder angreifbaren Lamellen genügend tief ausgeschliffen sind. Nachdem die chemische Analyse in allen Stahlsorten, namentlich in den ausgeglühten, Fe_3C, Cementit, nachgewiesen hat, kam man allgemein zu dem Schlusse, dass der Perlit ein Gemenge von Cementit und Ferrit sei. Ist dies immer so? — Nehmen wir einen harten Stahl mit 1,25 % Kohlenstoff, der bei 750 ° ausgeglüht wurde, welcher fast ganz aus Perlit (übereinstimmend mit der Beschreibung Sorbys) besteht, schleifen wir ihn auf Pergament mit Engelrot und Wasser und untersuchen wir ihn bei normaler Beleuchtung unter dem Mikroskope. Die abwechselnden Lamellen erscheinen in jeder Beziehung klar; aber das ist eine Ausnahme. Meistens erkennt man die Lamellenstruktur (wie schon Dr. Sorby bemerkte) sehr gut, aber sehr ungleichmässig entwickelt und oft mit so schwachem Relief, dass die photographische Reproduktion bei 800facher Vergrösserung vollständig der Klarheit entbehrt. Dies führt zu der Vermutung, dass die abwechselnden Lamellen nicht immer einen Härteunterschied aufweisen, welcher dem von Cementit und Ferrit entspricht. Aber auch die absolute Dicke der Lamellen kann hiebei eine Rolle spielen, und die feinsten unter ihnen, welche höchstens eine Dicke von 0,1 μ erreichen, können nicht genug widerstandsfähig gegen das Polieren sein, sei es, weil die Engelrotkörner relativ zu grob sind, sei es, weil die Lamellen zu brüchig sind. Aber setzen wir den Versuch mit Aetzschleifen fort. Die dem Engelrot schlecht widerstehenden Inselchen werden kaum verändert; hingegen beginnen sich nach einigen hundert Umdrehungen viele derselben zu färben, und die Farbe geht im weiteren Verlauf von Gelb nach Braun, Purpur und Blau über. In einem Augenblicke sind die Farben der einzelnen Inselchen sehr verschieden. Ferner kann auf einem und demselben Inselchen, welches durch die Orientierung der Lamellen charakterisiert ist, die Patina zusammenhängend sein, alle

Digitized by Google

Streifen erkennen lassend, oder nicht zusammenhängen, wo
ungefärbten Lamellen vertieft oder erhaben sein können. M
erhält man ganz ähnliche Resultate. Aber weder Ferrit noch C
zeigen unter diesen Umständen sowohl mit Süssholzextrakt
Jodtinktur eine Färbung. Wir haben somit einen neuen pr
Bestandteil vor uns, welchen Osmond zu Ehren eines der
Pioniere der Metallographie „Sorbit" nennt.

Die oben erwähnten Thatsachen zeigen, dass die abwechs
Lamellen des Perlits aus Cementit und Sorbit, oder aus Sorb
Ferrit, oder aus zwei verschieden gefärbten Sorbiten, oder endli
Cementit und Ferrit mit oder ohne zwischengelagertem Sorbit b
können. Osmond glaubt, obwohl er es bei der Schwierigk
Untersuchung nicht sicherstellen kann, dass Ferrit und Cemer
in unmittelbare Berührung treten. Es ist übrigens nach dem
man vom Cementitgehalt eines Stahles weiss, und nach der
welche der Cementit auf dem Präparate einnimmt, wahrsch
dass ein Teil des Cementites im Sorbit so fein verteilt ist, dass
eine 1000fache Vergrösserung nicht hinreicht, ihn zu erkennen

Osmond hat den Sorbit nach den mikroskopischen Reak
die genügend scharf erscheinen, definiert; aber er weiss nich
stimmtes über seine chemische Zusammensetzung und bei dem
eines Verfahrens zur mechanischen Trennung ist dieses Proble
nicht leicht zu lösen. Da ihn Jodtinktur färbt, enthält der
sicher Kohlenstoff. Bedenkt man, dass der Kohlenstoff des
nicht gänzlich im Cementit enthalten ist, so kommt man auf d
danken, dass die Kohle des Sorbites eine Art Härtungskoh
welche bei der Müllerschen Methode gasförmig entweicht un
petersäure relativ schwach färbt.

4. Den vierten Bestandteil erhält man durch Härten; er ist
bekannt, nicht aber seine Struktur. Dr. Sorby spricht unter g
Reserve von ausserordentlich feinen Körnchen. Prof. Behre
wähnt bei manchen von ihm untersuchten Proben ein zartes,
gonales Netzwerk; aber dieses ist das Resultat beginnender obe
licher Entkohlung. Die Untersuchungen Prof. Martens' bez
mehr oder weniger angelassenen Stahles zeigen die ungleich
teilung des Kohlenstoffes in demselben, aber nicht seine letzte St
Osmond hat 1891 eine Photographie von mittelhartem Stahl,
Aetzen mit Salpetersäure, bei schiefer Beleuchtung, publiziert,
ziemlich deutlich ein Moiré erkennen lässt, hat es jedoch un
erklärt. Wenn man sieht, dass das Korn des Bruches durc

Digitized by Google

Härten immer kleiner wird, bis es endlich bei den kohlenstoffreichsten Stahlsorten dem Auge ganz verschwindet, so wäre man geneigt, den gehärteten Stahl für amorph zu halten. Er ist jedoch, wie wir sehen werden, ausgezeichnet krystallinisch. Nehmen wir als gutes Beispiel Stahl mit 0,45 % Kohlenstoff, erhitzen ihn auf 825° und härten ihn bei 720° in einer Kältemischung von — 20° C. Durch die Reliefschleiferei erscheint die Struktur nur undeutlich, was daher rührt, dass die Härte der Masse eine ziemlich gleichmässige ist; aber durch Aetzschleifen wird sie deutlich. Man sieht dann leicht vertiefte Gruppen von Nadeln oder besser geradlinigen Fasern parallel geordnet, die durch ein körniges oder wurmförmiges Füllwerk voneinander getrennt sind oder nicht. Drei Systeme solcher Fasern, parallel zu den Seiten eines gleichseitigen Dreieckes, schneiden sich gewöhnlich und charakterisieren, nach Michel Lévys Angaben, das kubische Krystallsystem. Osmond bezeichnet diesen Bestandteil, nach Prof. Martens, Martensit.

Der Martensit, durch Aetzschleifen erkennbar gemacht, zeigt mit Süssholzextrakt keine, oder höchstens schwachgelbliche Färbung. Hingegen färbt er sich — entsprechend seinem Kohlenstoffgehalt — schon beim ersten Tropfen Jodtinktur gelb, braun oder schwarz; die Fasern bleiben hiebei stets deutlich.

In Anbetracht der Ungleichheiten beim Färben und Aetzen wird man nicht behaupten können, dass der Martensit ein Primärbestandteil im strengsten Sinne sei.

Wie dem auch sei, der Martensit behält seine Form ebensogut beim Härten von extra weichem Stahl, wie in den härtesten Stahlsorten, mit dem einzigen Unterschiede, dass — alles Uebrige gleichgesetzt — die Nadeln um so länger und deutlicher werden, je weniger Kohlenstoff das Metall enthält.

Osmond sagt schliesslich wörtlich: „Ce sont ces formes qui la caractérisent et permettent de la reconnaître sous les variations de sa dureté; elle n'est donc certainement pas une combinaison définie liquatée du fer avec le carbone: elle représente l'organisation cristallitique, sous l'influence du carbone, de l'une des variétés allotropiques du fer. Les formes que nous retrouvons conservées par le refroidissement rapide peuvent d'ailleurs être pseudomorphiques, et je ne les donne pas comme un argument suffisantien faveur de la présence réelle de la variété allotropique correspondante dans le métal trempé."

5. Der fünfte Bestandteil tritt in mittelhartem gehärtetem Stahle am deutlichsten auf. Es sei ein Metall von 0,45 % C. Gehalt auf

Digitized by Google

825° erhitzt und bei 690° gehärtet. Beim Schleifen mit Engelrot auf Pergament zeigen sich Kerne en relief, vertiefte Partieen und zwischen beiden schnurförmige Zwischenlager von mittlerer Härte. Nach dem Aetzschleifen erkennt man, dass die harten Kerne Martensit, die vertieften Partieen aber Ferrit sind. Hingegen zeigen die dazwischenliegenden Bänder Anlauffarben. Aber sie färben sich weniger schnell als Sorbit und die Farben geben ein unregelmässiges, marmorartiges Bild. Ihre Struktur ist fast amorph, leicht granuliert und warzig.

Jodtinktur wirkt ähnlich.

Osmond bezeichnet diesen Bestandteil nach dem bekannten französischen Gelehrten als Troostit.

Man sieht, dass der Troostit den Uebergang zwischen weichem Eisen und gehärtetem Stahl bildet. Aber wie der Sorbit ist er gegenwärtig nur durch die mikrographischen Reaktionen bestimmt, und seine genaue chemische Konstitution bleibt erst zu ermitteln.

Hienach liessen sich die mikrographischen Bestandteile des Strahles in folgender Weise übersichtlich ordnen:

α) Cementit = Fe_3C (in ausgeglühtem Stahl).

β) Sorbit, vielleicht in verschiedenen Varietäten (bildet den Uebergang von Cementit zu Ferrit), ist ein Bestandteil des Perlits (Howe), der aus abwechselnden Lamellen von Cementit und Sorbit, von Sorbit und Ferrit, von verschieden gefärbten Sorbiten, von Cementit und Ferrit oder (nach Osmond wahrscheinlicher) von Cementit und Ferrit mit Zwischenlagen von Sorbit besteht.

γ) Ferrit = ganz oder fast ganz reines Eisen.

δ) Troostit (Uebergang von Ferrit zu Martensit) zwischen Ferrit- und Martensit-Partieen schnurförmig eingelagert.

ε) Martensit, nadelförmiges, kohlenstoffreiches Formelement des gehärteten Stahles.

In jüngster Zeit hat John Oliver Arnold („On the Influence of C on Fe“ [1]) eine Studie veröffentlicht, nach welcher er im Stahl folgende mikrographische resp. chemische Individuen annimmt:

a) Krystalle von reinem Eisen, welche beim Aetzen hell bleiben.

[1]) The Stevens Indicator XIII, Nr. 2, p. 199.

Digitized by Google

b) Krystalle von wenig verunreinigtem Eisen, welche sich beim Aetzen blassbraun färben, vermutlich infolge der Gegenwart geringer Mengen eines Carbides von der hypothetischen Zusammensetzung $Fe_{10}C$.

c) Normales Eisencarbid, Fe_3C, welches in drei unterscheidbaren Modifikationen existiert und deren jede dem Eisen, in welchem es vorhanden ist, besondere mechanische Eigenschaften verleiht. Diese Modifikationen sind:

α) fein verteiltes Carbid (Emulsified carbide) im getemperten Stahl;

β) diffuses Carbid, in normalen Eisensorten in Gestalt kleiner, schlecht definierter Streifen und Körnchen auftretend, und

γ) krystallisiertes Carbid, welches in geglühten und einigen normalen Eisensorten gut erkennbare Blättchen bildet.

d) Subcarbid, eine Verbindung von grosser Härte, die in gehärtetem und getempertem Stahle auftritt, und die Zusammensetzung $Fe_{24}C$ besitzt. Diese Substanz wird durch verdünnte Säuren zersetzt und zerfällt bei 400° unter Freiwerden von Wärme in Fe_3C und reines Eisen. Eine seiner bemerkenswertesten Eigenschaften ist seine Fähigkeit, permanent magnetisch zu werden.

e) Graphit oder Temperkohle.

Arnold schliesst auf die Existenz der Verbindung $Fe_{24}C$ aus der Thatsache, dass Eisen mit 0,89% Kohlenstoff bei verschiedenartigen Beobachtungen eine Reihe von kritischen Punkten erkennen lässt, wie:

1. deutlich markierten Sättigungspunkt bezüglich der Mikrostruktur von normal ausgeglühten und gehärteten Stahlsorten,

2. ein scharfes Maximum in der Recalescenzkurve, deren Koordinaten C% und abgegebene, resp. aufgenommene Wärmemengen darstellen,

3. einen Punkt in den Kompressionskurven von gehärtetem Stahl, bei welchem das molekulare Fliessen absolut aufhört, und

4. ein Maximum in jener Kurve, welche durch den Prozentgehalt an Kohlenstoff und den permanenten Magnetismus gehärteten Stahles als Koordinaten bestimmt ist.

Dieser kurze Ueberblick über die Schlüsse Arnolds wird genügen, um einen Einblick in dieselben zu gestatten. Er zeigt, dass auch dieser Forscher sich für das Vorhandensein von mehreren Formen des sogenannten „gebundenen" Kohlenstoffes ausspricht; sie beweisen aber auch die Notwendigkeit, der Lösung dieser Frage mit Entschiedenheit näher zu treten.

Digitized by Google

Betrachten wir nun nochmals die Endresultate der er
Untersuchungen, so haben wir:

1. Behandeln der Eisenspäne mit Jod:

Eggertz erhielt bei Behandeln von Stahlspänen mit Jo
Rückstand von der Formel: $C_{80}J + 20H_2O$.

2. Behandeln mit Kupfersalzen:

Die Untersuchungen Blairs führen für die beim Be
von Eisen mit Kupferammoniumchlorid verbleibenden Rückst
zu der Formel $(C_{50}H_{20}ClO_{15})^3 . NO_2$. Beim Erhitzen derselben
$3C_{45}$ zurück.

Schützenberger und Bourgeois stellen für den du
handeln von weissem Roheisen mit Kupferchlorid- und Eisen
lösungen erhaltenen Rückstand die Formel $C_{11}H_6O_3$ auf; dur
handeln mit Salpetersäure geht derselbe in $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$ ü

Zabudsky erhielt durch Behandeln von weissem Rohei
Natriumkupferchlorid einen Rückstand von der Formel $C_{12}H_6$
aus diesem die Verbindung $C_{60}H_{29}JO_{15}$.

Dem von Ed. Donath aus Spiegeleisen ähnlich wie Sch
berger und Bourgeois erhaltenen Rückstande entspricht die
$C_{58}H_{33}O_{29}$ oder vielleicht $C_{60}H_{34}O_{30}$; dem daraus erhaltenen Nitrop
$C_{47}H_{32}(NO_2)_2O_{25}$ und dem carbazeïnsauren Baryt: $C_{21}H_3(NO_2)O$

3. Die bei der Lösung des Eisens nach Wey
thode erhaltenen Rückstände entsprachen:

nach Zabudski (weisses Roheisen): $C_{12}H_6O_3$,

nach Osmond und Werth für Stahl:

a) geschmiedet und ohne Vorsichtsmassrege
gekühlt: $15Fe_3C + C_{17}(H_2O)_{15}$, wobei C_6 gasförmig e

b) geschmiedet und ausgeglüht: $20Fe_3C + C_{13}$
wobei C_2 gasförmig entwich;

c) in kaltem Wasser gehärtet: $Fe_3C + C_4(H_2O)_3$
C_3 gasförmig entwich;

d) gehärtet und ausgeglüht: $3Fe_3C + C_4(H_2O)_3$, w
gasförmig entwich;

nach Arnolds und Read: Fe_3C (in zwei Modifikatione

4. Bei Zersetzung von weissem Roheisen mit
silber blieb Zabudski ein Körper von der Zusammensetzung
ungelöst zurück.

5. Behandeln mit Chromsäure und Schwefelsä

Die von Sir Frederik Abel mit Chromsäure und Schwe
erhaltenen Rückstände entsprechen den Formeln:

Digitized by Google

a) kaltgewalzter Cementstahl: $10Fe_3C + Fe_2C(H_2O)$,
b) geglühter Cementstahl: $15Fe_3C + CH_2O$,
c) angelassener Cementstahl: $21Fe_3C + C_3(H_2O)_5$,
d) kaltgewalzter anderer Stahl: $28Fe_3C + 2C_3(H_2O)_2$.

6. Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure:

Der von Müller beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Rückstand entsprach der Formel $Fe_3C + xC + yH_2O$. Das darin enthaltene chemisch gebundene Wasser (0,5 bis 1,0 %) verflüchtigt beim Glühen.

7. Verdünnte Salzsäure.

Nach Prost und L. L. de Koninck hängt die Menge und Zusammensetzung des beim Lösen von Roheisen mit wenig gebundenem Kohlenstoffe erhaltenen Rückstandes von der Konzentration der Säure ab. Der Aetherextrakt eines solchen Rückstandes entsprach der Formel $C_{11}H_{18}O$.

H. Behrens und van Linge erhielten beim Behandeln von Cementstahl mit verdünnter Schwefelsäure einen Rückstand, der genau der Formel Fe_3C entspricht. Gegen Ende der Behandlung entwickelte sich ein starker Knoblauchgeruch (Acetylen?), der für die Gegenwart einer zweiten, durch die angewendete Schwefelsäure zersetzbare Eisenverbindung spricht.

8. Salpetersäure.

Nach Osmond und Werth haben die unmittelbar nach Lösung der Härtungskohle in verdünnter Salpetersäure übrig bleibenden Flocken eine Zusammensetzung, welche der Formel: $27C + 9H_2O + Fe + 11(O + N)$ entspricht. Würde man hiebei annehmen, dass von den $10(O + N)$ nur 1 Atom N, 9 Atome aber O wären, so könnte man die Formel schreiben:

$$FeC_{27}(H_2O)_9O_9(NO_2) \quad \text{oder} \quad 9[C_3(H_2O)O].NO_2.Fe.$$

Die übrigen Angaben lassen sich nicht gut in (wenn auch nur hypothetischen) chemischen Formeln ausdrücken.

Es erscheint ungemein schwierig, die angeführten zahlreichen Thatsachen untereinander zu vereinigen und so ein klares Bild über das verschiedenartige Auftreten des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl zu erlangen. Völlige Aufklärung ist wohl erst von schwierigen künftigen, möglichst systematisch durchgeführten Untersuchungen zu erwarten, und jenes Bild, das wir heute darüber entwerfen können, ist grossen- — grösstenteils hypothetisch.

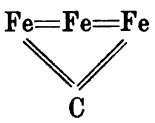
Digitized by Google

Ausser Graphit und Temperkohle, die möglicherweise, ja scheinlich selbst wieder in verschiedenen Modifikationen au können, ist es allgemein anerkannt, dass der sogenannte chemis bundene Kohlenstoff im gehärteten Stahle in einer Form a welche bewirkt, dass er beim Behandeln des Metalles mit verd Säuren (HCl oder H_2SO_4) gasförmig in Gestalt von Kohlenw stoffen entweicht. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäur steht anfangs eine fast ungefärbte Lösung, während sich die erwähnte Kohlenstoffform als schwarzer Bodensatz abscheidet, de aber rasch in der Säure löst und die Lösung braun färbt. Färbung verschwindet beim Kochen der Lösung, wobei der enth Kohlenstoff als ein Gemenge von CO_2,CNH und CO oder als K wasserstoff entweicht (Osmond und Werth, l. c.). Man hat Kohlenstoffform als Härtungskohle bezeichnet.

Verfolgt man jedoch den Vorgang beim Lösen von St verdünnter Salz- oder Schwefelsäure genauer, so ergibt sich, das selbe in zwei Phasen zerfällt (H. Behrens und van Linge) fangs entwickelt sich hiebei hauptsächlich Wasserstoffgas neben Kohlenwasserstoffgas (wahrscheinlich Methan), und erst späte ein starker knoblauchartiger Geruch auf, der nach Ansicht de fassers wahrscheinlich auf entwickeltes Acetylen (HC≡CH) z zuführen ist. Somit muss der durch verdünnte Salz- oder Sch säure gasförmig entwickelte Kohlenstoff mindestens in zwe schiedenen Modifikationen existieren: in einer, welche glei Anfange der Lösung (wahrscheinlich als CH_4) und einer zweiten, später (wahrscheinlich als C_2H_2) gasförmig entweicht. Ob dieser Modifikationen als chemische Verbindung oder als Lösung Legierung auftritt, bleibt dahingestellt; letztere jedoch dürfte, sich die Vermutung des Verfassers über das Auftreten von A bestätigt, wohl als Verbindung aufzufassen sein (siehe unten).

Dass im angelassenen Stahle neben den oben erwähnten auch ein Carbid von der Zusammensetzung Fe_3C vorkommt, kann den angeführten Untersuchungen nicht zweifelhaft sein; dass Carbid als wahre chemische Verbindung aufzufassen ist, kann nach den Untersuchungen von Behrens und van Linge kaum bezweifelt werden. Ob die Molekularform desselben Fe_3C od Multiplum desselben darstellt, ist noch unentschieden, obwohl si Konstitution der ersteren Formel recht gut in nachfolgender darstellen liesse:

Digitized by Google

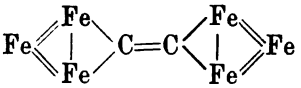


Bei der Behandlung dieses Carbides mit Säuren verbleibt (nach Müller) ein Rückstand von der Zusammensetzung FeC_8. Dieser Körper kann entweder als solcher (vielleicht als eisenhaltige Temperkohle oder ein Uebergangsglied zu dieser) schon neben dem Carbide Fe_3C vorhanden, oder erst bei dessen Zersetzung gebildet worden sein, eine Frage, die erst zu entscheiden ist.

Die Versuche von Osmond und Werth, Abel und von Müller lehren aber, dass der Lösungsrückstand des Stahles neben dem Carbide Fe_3C noch Kohlenstoff und (gebundenes) Wasser in wechselnden Mengen enthält, während andererseits auch die Untersuchungen von Eggertz, Blair, Schützenberger und Bourgeois, Zabudsky und Donath zu Rückständen führten, welchen die Formeln von Kohlehydraten entsprechen. Diese Verbindungen könnten allerdings durch teilweise Zersetzung des Carbides Fe_3C entstanden sein; aber dann wäre es auffallend, dass nicht nur das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasser ein so verschiedenes, sondern noch überdies das Verhältnis zwischen dem Carbide Fe_3C und dem Kohlenstoffe in den fraglichen Körpern gerade bei gehärtetem Stahle am grössten: Fe_3C zu C_4 (Osmond und Werth) und bei geglühtem Cementstahle am kleinsten: Fe_3C zu $C^1/_{15}$ (Abel) gefunden wurde. Beachtet man dies, so liegt die Vermutung nahe, dass zwar vielleicht ein Teil dieses Kohlenstoffes und Wassers (bei Vergleichung der oben zusammengestellten Daten möchte man glauben namentlich des letzteren) ein Zersetzungsprodukt des Carbides Fe_3C sein könne, dass aber das Uebrige der Zersetzung eines anderen Carbides seine Entstehung verdanke.

Ob dasselbe mit jenem identisch ist, welches nach Behrens und van Linge bei seiner Zersetzung knoblauchähnlich riechende Gase (nach des Verfassers Vermutung Acetylen) entwickelt, ist heute nicht zu entscheiden. Bestätigt sich die Acetylenentwickelung bei dem fraglichen Körper, und bedenkt man, dass J. O. Arnold und A. A. Read zwei Carbide von gleicher prozentischer Zusammensetzung (Fe_3C) unterscheiden, so könnte man zu der Vermutung gelangen, dass ein Teil der Härtungskohle als ein Carbid vorhanden sei, welches Kohlenwasserstoffatome in mehrfacher Bindung enthält, welchem also etwa die Formel:

Digitized by Google



oder eine ähnliche entsprechen könnte.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Beobachtung Prost ein Teil des beim Lösen von weissem Roheisen in verdünnte säure verbleibenden Rückstandes in Aether löslich ist, und das selben die Formel $C_{11}H_{18}O$ entspricht. Dieser ätherlösliche A somit keinesfalls als Kohlehydrat aufzufassen und würde auf d stenz von noch einem Carbide hinweisen.

Das Carbid Fe_3C enthält nun überdies neben einer g Menge Schwefel (Prost und L. L. de Koninck) noch einen Teil des vorhandenen Phosphors, und zwar nach den Untersuc des Verfassers in Form zweier Phosphide, für welche L. Schr die Formeln Fe_3P und Mn_3P aufgestellt hat. Offenbar findet scheidung dieser Phosphide gleichzeitig mit jener des Carbide statt. Alle diese Umstände erklären zur Genüge, warum die stoffgehalte der meisten bisher abgeschiedenen Carbide nicht u liche Schwankungen ergaben. Bei der Abscheidung der Ph ist es möglich, dass durch den Phosphor derselben Kohlenst dem Carbide Fe_3C abgeschieden wird, sei es als Temperkohle vielleicht als FeC_8 etc., was hier nur beiläufig erwähnt werden

---

Wir haben im vorstehenden nur von den Eisencarbid sprochen. Da aber in den technischen Eisensorten neben Eise Kohlenstoff noch andere Elemente auftreten, müssen wir zur V ständigung des Bildes auch noch einen kurzen Blick auf d ziehungen des Kohlenstoffes zu diesen werfen.

Ueber die Zusammensetzung reiner Mangancarbide ist bekannt.

J. O. Arnold und A. A. Read [1]) erhielten aus Stahl mit Mangan und 0,55 % Kohlenstoff ein Carbid von der Zusammens Fe_7MnC_3, in welchem also ein Atom Mn für 2 Atome Fe eing sein müsste. Dies steht in auffallender Uebereinstimmung m von L. Schneider für Eisen- und Manganphosphid aufge Formeln Fe_3P und Mn_3P_2, in welchen gleichfalls ein Atom Mn 2 Fe entspricht. Hienach dürfte also dem entsprechenden reine gancarbide die Formel Mn_3C_2 zukommen.

[1]) Proc. of the Chem. Soc., 3. Mai 1894.

Digitized by Google

H. Behrens fand in einem Ferrochrom mit 13,3 % Chrom, 81,1 % Eisen und 5,5 % Kohlenstoff 65,4 % hartes Carbid von nachfolgender Zusammensetzung:

Chrom	16,8 %
Eisen	75,8 „
Kohlenstoff	6,7 „
Verlust (Schlacke) . . .	0.7 „
	100,0 %

Das harte Carbid enthielt somit 80 % des Gesamtkohlenstoffes des Ferrochroms. Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $Cr_2Fe_7C_3$; es ersetzt somit in dieser Verbindung Chrom und Eisen einander Atom für Atom.

Die harte Verbindung des Ferrochroms mit 50 % Chrom ist reicher an Chrom und Kohlenstoff; ihre Zusammensetzung kommt der Formel Cr_3FeC_2 nahe. Diese verlangt:

Kohlenstoff	10,15 %
Eisen	23,55 „
Chrom	66.30 „

während die Analyse ergab:

Kohlenstoff	10,40 %
Eisen	24,60 „
Chrom	65,00 „

Wahrscheinlich ist das Material durch ein wenig der weicheren Substanz beigemengte Kohle verunreinigt gewesen.

H. v. Jüptner[1]) erhielt beim Lösen eines Ferrochrom mit 48,06 % Cr in Salzsäure 24,07 % Rückstand, welche neben 2,90 % Silicium enthielten

	Prozenten des Ferrochrom	Prozenten des Rückstandes
Kohlenstoff (aus der Differenz) . . .	2,34	11,05
Eisen	5,04	23,81
Chrom	13,79	65.14
Summe .	21,17	100.00

und sich daher gleichfalls der Formel Cr_3FeC_2 gut anschliesst.

Aus Chromstahl mit 7,5 % Chrom, 90,0 % Eisen und 2,5 %

[1]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1896, Nr. 2, p. 14.

Digitized by Google

Kohlenstoff erhielten Behrens und van Linge ein hartes von der Zusammensetzung:

Kohlenstoff	6,7 %
Eisen	73,5 „
Chrom	20,0 „
	100,0 %

das also ebenso wie jenes aus 13%igem Ferrochrom der $Cr_2Fe_7C_3$ entspricht.

Bezüglich des Wolframs haben wir zunächst die Beobac F. C. G. Müllers[1]) zu erwähnen. Er sagt:

„Der in Rede stehende Stoff ist nur dann reines Eise falls die Muttersubstanz eine reine Kohlenstofflegierung is anderen Grundstoffen erscheint das Mangan im Rückstande ar im selben Prozentsatze wie im ursprünglichen Eisen. A Silicium verhält sich im allgemeinen ähnlich, indessen ersc mehrfach in geringerer Menge; auch Abel gibt an, dass sei siliciumfrei gewesen. Anders verhält sich der Phosphor, wel zur Hälfte, und das Kupfer, welches vollständig in den R geht. Auch das Wolfram erscheint vollständig im Rücksta macht bei Spezialstahlen oft über die Hälfte desselben aus tritt ausserdem noch die wichtige Thatsache hervor, dass der stoffgehalt des Rückstandes bei Anwesenheit von viel Wolfr herab geht. In einem Falle fand ich bei 6 %igem Wolframs 1,8 % C, dass der Rückstand, welcher 14 % des Stahles au nur 3,98 % Kohlenstoff enthielt.

Auch Behrens und van Linge untersuchten Eisen legierungen; sie fanden, dass verschiedene Muster von Ferr bei längerer Einwirkung von rauchender Salzsäure ein s schiedenes Verhalten zeigten. „Ein Ferrowolfram aus der Fa Biermann und Co. erhielt ein körniges Ansehen und liess s ein feinkörniges metallisches Pulver von der Farbe und der des metallischen Nickels fallen. Die Lösung war trübe und gefärbt, fast tintenschwarz, nach längerem Stehen setzte sich v ab. Ein anderes Ferrowolfram aus der Fabrik List bei H (de Haen), dessen Gehalt zu 50 % Wolfram angegeben war ein blättrig-strahliges Ansehen von nahezu rechtwinkligen skeletten und lieferte nach lang andauernder Behandlung m Blättchen und Fäden einer gelblichen, harten Legierung. Di

[1]) Stahl und Eisen 1888, p. 293.

Digitized by Google

war lichtbräunlich, wenig getrübt; sie liefert beim Abdampfen mit ein wenig Salpetersäure viel Wolframsäure, was bei der vorerwähnten Lösung nicht der Fall war. Zur völligen Zerlegung erwies sich Schwefelsäure, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, am besten geeignet. Nachdem die erste heftige Einwirkung nachgelassen hatte, wurde die Temperatur auf 50 bis 60 ° erhöht. Es trat starker Geruch nach Kohlenwasserstoffen auf, und wenn das Metall siliciumhaltig war, wurde eine schwarze, kohlige Substanz abgeschieden. Stets ging mit dem Eisen recht viel Wolfram in Lösung. Der Eisengehalt des gelösten Anteiles wurde einmal gleich 82 %, ein andermal gleich 85 % gefunden. Ist die Auflösung schon ziemlich weit fortgeschritten, so thut man gut, öfter zu schütteln, um die anhaftenden Kryställchen der harten Legierung von dem noch nicht zerlegten Metall abzulösen und das letztere blosszulegen. Nachdem man sich durch Erwärmen des metallischen Pulvers mit 5%iger Schwefelsäure versichert hat, dass keine Teilchen von eisenreicher Legierung zugegen sind (andernfalls lässt man das bedeckte Becherglas auf dem Wasserbade stehen, bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung), wird beigemengte Kohle abgeschlämmt, der schwere Rückstand wiederholt mit destilliertem Wasser gekocht und getrocknet. Man hat alsdann ein weissliches, stark glitzerndes Krystallpulver, welches Feldspat ritzt, aber viel weniger hart ist, als Quarz. Von einem starken Stahlmagneten wird es nicht angezogen. Es ist so spröde, dass es trotz seiner Härte leicht zu hellgrauem Pulver zerrieben werden kann. Dasselbe wird von verdünnter Schwefelsäure und von konzentrierter Salzsäure auch in der Wärme nur wenig angegriffen, von Salpetersäure und dem Königswasser wird es langsam gelöst, in der Wärme unter Abscheidung von Wolframsäure. Die quantitative Bestimmung der Wolframsäure wird durch Silicium und Phosphor beeinträchtigt, wodurch bisweilen mehr als die Hälfte in Lösung gehalten wird. Die Härte und die chemische Beständigkeit liessen einen hohen Gehalt an Kohlenstoff vermuten, doch wurde diese Erwartung durch die Analyse nicht bestätigt. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde 0,62 und 0,68 % Kohlenstoff erhalten. Da hiebei der grösste Teil als scheinbar unverändertes Metallpulver zurückblieb, wurde eine besonders schön krystallisierte Probe nach sorgfältiger Reinigung im Chlorstrome geglüht und der Rückstand verbrannt. Hiebei wurde noch weniger Kohlenstoff gefunden, nämlich 0,56 %. Es ist wohl anzunehmen, dass die Krystalle oberflächlich mit kohlenstoffreicher Mutterlauge verunreinigt sind und dass die harte Substanz derselben wesentlich eine Verbindung

Digitized by Google

von Eisen und Wolfram ist, deren Zusammensetzung durch eine Eisenbestimmung ermittelt wurde. Sie entspricht sehr nahe der Formel Fe_2W. Dass nicht eine Legierung von veränderlicher Zusammensetzung, sondern eine Verbindung nach festem Verhältnisse vorliegt, wird überdies in überzeugender Weise durch die ungewöhnlich schöne Ausbildung der Krystalle dargethan, welche an Schönheit mit Oktaëdern von Kaliumchlorplatinat wetteifern können.

In Wolframstahl mit 1,7 % Wolfram liessen sich diese Oktaëder unter dem Mikroskope erkennen.

Wahrscheinlich hatte also Müller in dem oben erwähnten Falle mit einem Gemenge von 8,37 % Fe_3C und 5,63 % Fe_2W zu thun.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH

der

Schwefelsäurefabrikation.

Von

Dr. Konrad W. Jurisch,
Privatdocent an der K. Techn. Hochschule in Berlin.

Mit 39 Abbildungen.

gr. 8. 1893. geh. 14 Mark.

Verfasser hat seine Erfahrungen in der Fabrikation von Schwefelsäure in Fabriken Deutschlands, Englands und Frankreichs zusammengestellt, unter Benutzung anderer Arbeiten, besonders von Lunge. Die Apparate sind durch einfache Holzschnitte dargestellt, wovon viele Originale. Analysen von Kiesen, statistische Mittheilungen u. dgl. sind zahlreich gegeben, während die Theorie des Bleikammerprocesses kürzer behandelt wurde. Verfasser ist der Ansicht, keine der chemischen Theorien könne beanspruchen, dass sie die Bildung der Schwefelsäure ausschliesslich darstelle, vielmehr könne die Bildung der Schwefelsäure an einer Stelle der Kammer nach der einen, an einer andern Stelle nach einer andern Theorie stattfinden. — Möge das Buch in Fachkreisen die verdiente Beachtung finden.

Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, Heft 13.

Es ist ein gewagtes Unternehmen, auf einem Gebiete wie die Schwefelsäurefabrikation ein neues Werk in die Oeffentlichkeit zu bringen, um so schwieriger, da sich die Materie, ohne an Vollständigkeit einzubüssen, nicht leicht in kurzen Umrissen abhandeln lässt und bereits vorzügliche, ausführlichere Werke darüber existiren. Nichtsdestoweniger ist es dem Verfasser gelungen, in vorliegendem Werke eine Lücke auszufüllen. In klarer, knapper und übersichtlicher Weise bringt er für den Fachmann und Wissenschaftler das wirklich Interessirende, wozu ihm ja, wie er in der Vorrede selbst erwähnt, eine reiche und langjährige Erfahrung zur Seite steht. Nach einer sachlichen Einleitung bringt er eine möglichst vollständige Zusammenstellung und Beschreibung der wichtigsten Rohmaterialien zur Schwefelsäurebereitung, über Bau und Einrichtung der Oefen und Bleikammern, Glover- und Gay-Lussac-Thurm u. s. w., Functionen der einzelnen Theile und chemische Vorgänge daselbst. Von grossem Interesse sind seine Ausführungen über die Theorien des Bleikammerprocesses und seine eigene Anschauung hierüber, die jedenfalls die Praxis für sich hat und gegenüber den complicirten Theorien Anderer sich durch Klarheit und Einfachheit auszeichnet. Auch dem analytischen Theile ist grosse Sorgfalt gewidmet. Weitere Kapitel belehren uns über den ökonomischen Theil der Schwefelsäurefabrikation, Statistik, Rentabilität, Concentrirung, Fabrikation von rauchender Schwefelsäure und -Anhydrid, Eigenschaften u. s. w.; auf die Nebenzweige der Schwefelsäurefabrikation ist verwiesen. Hervorzuheben ist noch die praktische Anordnung des Stoffes. Wir ermangeln daher nicht, obiges Werk bestens zu empfehlen.

Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1894, Nr. 4.

Durch dieses Werk ist Verfasser bestrebt, die Ansichten der Praxis, welche sich wesentlich an die älteren Anschauungen anlehnen, als richtig nachzuweisen, gegenüber denjenigen, welche, wie die über den Glover-Thurm, die Salpeterverluste und die Theorie des Bleikammerprocesses, mit den Ansichten der Schwefelsäurefabrikanten nicht übereinstimmen. Er geht von den Rohmaterialien zu dem Brenn- und Röstprocesse über und bespricht dann die Bleikammern, den Glover-Thurm, den Gay-Lussac-Thurm. Der Betrieb des Bleikammersystems, die Vorgänge in den Bleikammern, die Theorie des Bleikammerprocesses werden eingehend geschildert. Den Endgasen wird genügender Raum gewährt. Die Ausbeute an Schwefelsäure und Salpeterverbrauch, die Concentration der Schwefelsäure, die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure und das Schwefelsäureanhydrid, die Eigenschaften der Schwefelsäure werden übersichtlich abgehandelt und auch der Nebenzweige der Schwefelsäurefabrikation wird hinreichend gedacht, so dass dieses Handbuch sowohl als Lehrbuch, wie als Vademecum für den Praktiker sich bald einbürgern wird.

Deutsche Chemiker-Zeitung 1893, Nr. 12.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

S. LEVY's

Anleitung zur Darstellung

Organisch-chemischer Präpara

Herausgegeben von

Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Lal
wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste un
lässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeit
beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben
darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Aufla
geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk
ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind e
von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung
schiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entwe
oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schi
dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und da
einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungeni
wiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen la
Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit
Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht
vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die
Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuver
der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte
sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben
wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enth
Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk
Art ist. Chemische Industrie 1895

Soeben erschien:

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterrich

Von

Dr. G. Bodländer.

Zwei Bände.

I. Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. 12 Mark.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

II. BAND.

MIT 56 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1898.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

JAN 14 1931

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die Benzoltheorie. Von Dr. Willy Marckwald	1
Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Dr. Max Scholtz	35
Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut, Dozenten und Abteilungsvorstand am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden	71
Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. Wilhelm Wislicenus	187
Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik (Transvaal). Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen	257
Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman, technischer Direktor. Mit 31 Abbildungen	325
Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien. Von Hanns Freiherr v. Jüptner. Mit 10 Abbildungen	401

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH
der
ANALYTISCHEN CHEMIE
von
Prof. Dr. A. CLASSEN.

I. Theil: **Qualitative Analyse.**

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel. 8. 1897. geh. M. 6.—

II. Theil: **Quantitative Analyse.**

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten 8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur Qualitativen Analyse. Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie. **Zweite verbesserte Auflage.** 1888. In Leinwand geb. M. 2.40.

S. LEVY's
Anleitung zur Darstellung
Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von

Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M. 5.—

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Laboratorien wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste und zuverlässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeiten. Der beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben hat, liegt darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Auflage nöthig geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk behandelt, ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind eine Fülle von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung der verschiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entweder kaum oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schien daher dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und dabei auch einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungenügend erwiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen langjährige Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit grossem Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht nur weit vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die früheren Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuverlässigkeit der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte Werkchen sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben wird und wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enthaltenen Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk seiner Art ist.

Chemische Industrie 1895, Nr. 20.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

II. Band.* * *3.—5. Heft.

DIE CHEMIE DES WEINES.

VON

Dr. L. GRÜNHUT,

Dozenten und Abteilungsvorstand am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1897.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Erster Band. 1896.

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 11/12: **Kohlenstofformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Zweiter Band. 1897.

Heft 1: **Die Benzoltheorie.** Von Dr. Willy Marckwald. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Der künstliche Aufbau der Alkaloide.** Von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

Soeben erschien:

HANDBUCH
der
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Dritter Band:

Fette und Oele. — Schmiermittel. — Seifen. — Fettsäuren. — Glycerin. — Aetherische Oele. — Harze und Balsame. — Holz. — Papier. — Kohlehydrate. Stärke. — Dextrin. — Brot. — Stärkezucker und Stärkesyrup. — Rohrzucker. — Spiritus. — Essig. — Bier. — Wein.

Mit 288 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1896. geh. Preis 21 Mark.

Digitized by Google

Der künstliche Aufbau der Alkaloide.

Von

Dr. Max Scholtz.

Die stickstoffhaltigen basischen Pflanzenprodukte, welche man unter dem Namen Alkaloide zusammenfasst, haben durch die eigentümlichen physiologischen Wirkungen, welche viele derselben ausüben, frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, doch mussten sich die zahlreichen Forscher, welche sich in den sechs Jahrzehnten, die auf die Entdeckung des ersten Alkoloids, des Morphins, im Jahre 1806 folgten, mit diesen Körpern beschäftigten, darauf beschränken, die Anzahl der Atome der verschiedenen Elemente festzustellen, die sich hier zu einer Verbindung zusammengethan haben. Sie konnten wohl auch Abbauprodukte gewinnen und die empirische Zusammensetzung derselben ermitteln, aber die Erkenntnis des eigentlichen Baues der Molekeln musste in allen Fällen dem Zeitalter der Strukturchemie vorbehalten bleiben. Noch mehr gilt dies natürlich von dem künstlichen Aufbau dieser Verbindungen, als dessen Vorbedingung ja die genaue Kenntnis ihrer Konstitution betrachtet werden muss. Es bietet freilich gerade die Alkaloidforschung das Beispiel eines entgegengesetzten Falles, in dem sich ein synthetisch dargestellter Körper mit einem Alkaloid, über dessen chemische Natur man noch im unklaren war, identisch erwies; jedoch kann ein solches zufälliges Zusammentreffen natürlich nicht mit dem schönen Erfolge verglichen werden, welcher sich einstellt, wenn es gelingt, einen Körper, dessen Zusammensetzung durch eingehende Untersuchungen

Digitized by Google

In der zweiten Hälfte des Mai, spätestens zu Anfang des Juni beginnt der Weinstock zu blühen. Die Blüten oder „Gescheine" — wie sie der Winzer nennt — sind zu Blütenständen von der Gestalt straussförmiger Rispen vereinigt und bestehen der Hauptsache nach aus einem 2—3 mm langen flaschenförmigen Fruchtknoten mit Narbe, an dessen Basis 5 Staubgefässe stehen, die ihrerseits von 5 an der Spitze zusammenhängenden Blumenblättchen umhüllt sind. Bald erfolgt auch Befruchtung. Dann schwillt der Fruchtknoten zu einer Kugel an, die ziemlich rasch an Grösse zunimmt. Verfolgen wir diesen Wachstumsvorgang mikroskopisch, so gewahren wir, dass die zwei konzentrischen Zellschichten, aus denen der ursprüngliche Fruchtknoten sich aufbaute, ein merklich verschiedenes Verhalten zeigen. Die Zellen der äusseren Schicht strecken sich tangential, parallel der Beerenoberfläche, nehmen eine abgeplattete Gestalt an und entwickeln sich zur Hülse oder Haut der zukünftigen Beere. Die Zellen der inneren Schicht dagegen strecken sich radial und zeigen schliesslich polyedrische oder kugelige Form; sie bilden das Fruchtfleisch der Traube, und in ihnen vollziehen sich hauptsächlich die chemischen Umwandlungen, von denen wir jetzt zu sprechen haben.

Entnehmen wir während der ganzen Reifeperiode von demselben Weinstock in regelmässigen Intervallen Trauben und unterwerfen sie einer vergleichenden chemischen Untersuchung [1]), so bemerken wir zunächst, dass der Saft derselben zu allen Zeiten saure Reaktion zeigt. Bestimmen wir die Acidität dieses Saftes quantitativ durch eine einfache Titration, so nehmen wir leicht wahr, dass der Gehalt an freier Säure, bezw. an sauer reagierenden Salzen anfangs steigt, später aber, meist von Mitte Juli oder Anfang August an, wieder

die demnächst erscheinende von W. Fresenius vollständig neu bearbeitete 2. Auflage von E. Borgmanns Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Ferner M. Barth, Die Weinanalyse. Hamburg und Leipzig 1884. K. Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896.

[1]) A. Famintzin, Bericht über die Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. B. **2**, Heft 2, p. 177—202, 1860; auch Annalen der Oenologie **2**, p. 257, 1872. C. Neubauer, Landwirtschaftliche Versuchsstationen **11**, p. 416 bis 441, 1869. Annalen der Oenologie **4**, p. 490—492, 1874; **5**, p. 343—364, 1876. A. Hilger, Annalen der Oenologie **4**, p. 117—122, 1874. E. Mach, Weinlaube **8**, p. 81 ff., 1876; **9**, p. 48 ff., 1877; **10**, p. 333 ff., 1878; **11**, p. 207 ff., 1879; auch Annal. der Oenologie **5**, p. 415—429, 1876; **6**, p. 409—432, 1877; **8**, p. 46—82, 1880. A. Schulz, Weinlaube **9**, p. 126 ff., 1877. B. Haas, Mitteilungen der Versuchsstation zu Klosterneuburg. Heft **3**. Wien 1878. C. Amthor, Zeitschr. für physiol. Chemie. **6**, p. 227, 1882. M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 205— 211, 1894.

Digitized by Google

fällt. Zugleich beobachten wir, dass sich in der Beere ziemlich bald kleine Mengen Zucker einstellen, die später rasch anwachsen, insbesondere von dem Moment an, in welchem der Säuregehalt zurückzugehen beginnt.

Man kann demnach in der Entwickelung der Traube zwei Abschnitte unterscheiden: eine erste Periode der Säurezunahme und eine zweite der Säureabnahme und der starken Zuckervermehrung. Während des ersten Zeitraums ist die Beere noch hart, mit dem Anfang des zweiten beginnt sie weich zu werden und — falls sie einer roten oder blauen Traubensorte angehört — sich zu färben. In der ersten Periode nimmt die Grösse der Beeren ständig zu, in der zweiten ist ein erhebliches Grössenwachstum nicht mehr zu bemerken, aber die Gewichtszunahme der Beeren dauert — infolge der Einwanderung von Zucker — noch fort.

Die saure Reaktion des Traubensaftes wird durch die Gegenwart von freier Weinsäure, von saurem weinsaurem Kali, von freier Aepfelsäure und von sauren äpfelsauren Salzen veranlasst. Daneben mögen noch Spuren anderer organischer Säuren sich finden. Zu Beginn der ersten Periode macht die freie Weinsäure einen sehr wesentlichen Teil der Gesamtacidität aus. Ihre Menge nimmt noch merklich zu, jedoch in viel geringerem Verhältnis als diejenige der freien Aepfelsäure, so dass am Schlusse dieses Zeitraumes der letzteren der Hauptanteil an der sauren Reaktion zuzuschreiben ist. Während der zweiten Periode geht die Weinsäure aus dem freien Zustand in den gebundenen über. Die Wurzel der Pflanze nimmt lösliche Mineralstoffe aus dem Boden auf. Dieselben werden durch die Saftzirkulation allen Teilen der Pflanze zugeführt, um mit zu ihrem Aufbau zu dienen. So gelangen sie auch in die Beeren, und hier vereinigt sich das Kali, das einen hervorragenden Anteil von ihnen ausmacht, mit der Weinsäure zu Weinstein. Deshalb bemerken wir in diesem zweiten Zeitraum eine Zunahme der Mineralstoffe und des Weinsteins und einen Rückgang der freien Weinsäure. In den voll reifen Trauben findet sich überhaupt keine freie Weinsäure mehr, sie ist vollständig in den gebundenen Zustand übergegangen. Auch die Aepfelsäure vermindert sich in dieser zweiten Periode erheblich. Sie wird wahrscheinlich nur zu einem kleinen Teil an Mineralstoffe gebunden, grösstenteils jedoch zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

Zu Anfang der Traubenentwickelung enthält der Saft noch Gerbstoff. Die Menge desselben geht jedoch sehr rasch zurück, und bereits am Schlusse der ersten Periode findet sich überhaupt nichts mehr

Digitized by Google

von diesem Bestandteil im Traubensafte vor. Dagegen reichern sich sowohl die Traubenhülsen als auch die Traubenkerne noch im zweiten Zeitraum fortgesetzt an Gerbstoff an.

Die bisher geschilderten Verhältnisse finden ihren zahlenmässigen Ausdruck beispielsweise in den Untersuchungen, die E. Mach an Negraratrauben angestellt hat und die in folgender Tabelle mitgeteilt sind:

	100 ccm Traubensaft enthalten Gramm				1000 Stück Beeren enthalten Gramm			
	6. Juli	12. Aug.	9. Sept.	12. Okt.	6. Juli	12. Aug.	9. Sept.	12. Okt.
Gewicht	—	—	—	—	503	1190	2154	2370
Spezifisches Gewicht	1,010	1,029	1,083	1,093	—	—	—	—
Zucker	0,86	2,02	18,52	23,17	2,9	16,4	286	382
Gesamtacidität, berechnet als Weinsäure	2,66	3,46	0,87	0,71	11,4	34,0	18,3	14,8
Freie Weinsäure	1,08	0,87	0,080	0,010	4,1	8,1	2,5	0,2
Weinstein	0,67	0,55	0,539	0,554	2,7	4,7	12,5	15,3
Gesamtweinsäure	—	—	—	—	6,1	11,9	12,4	12,4
Aepfelsäure	1,16	2,47	0,55	0,42	4,5	20,0	8,0	6,0
Gerbstoff	0,106	0,012	0	0	4,8	6,8	8,1	7,9
Mineralstoffe	0,317	—	—	0,356	—	4,3	8,9	10,8
Kali	—	—	—	0,196	—	2,23	4,54	5,60

Von den bisher besprochenen Traubenbestandteilen waren die Mineralstoffe — wie wir bereits gehört haben — mit dem aufsteigenden Saftstrom von der Wurzel aus in die Beere eingewandert. Im Gegensatz hiezu muss man mit Müller-Thurgau [1]) annehmen, dass die Säurebildung der ersten Reifeperiode in den Beeren selbst erfolgt und durch einen chemischen Abbauprozess des Zuckers veranlasst wird, der mit der sogenannten Atmung der Pflanze auf das engste zusammenhängt. Im ersten Reifestadium bleibt dieser Atmungsprozess bei der Bildung der Säuren stehen und deshalb nimmt ihre Menge zu, in der zweiten Periode werden die Säuren selbst noch weiter oxydiert und schliesslich in Kohlensäure und Wasser zerlegt. Der Zucker seinerseits ist dagegen nicht in der Traube entstanden, sondern wie die Mineralstoffe in sie eingewandert. Seine ursprüngliche Bildungsstätte sind die Blätter des

[1]) Müller-Thurgau, Annalen der Oenologie 6, p. 615—617, 1877; 7, p. 250—256, 1878; 8, p. 242—250, 1880. Derselbe, Berichte über die Verhandlungen der deutschen Weinbaukongresse 6, p. 8—15, 51—58, 1881; 7, p. 19 bis 39, 1882; 8, p. 59—73, 1886. Derselbe, Bericht über die Verhandlungen der X. Generalversammlung des deutschen Weinbauvereins. Mainz 1885. p. 6—33.

Digitized by Google

Weinstocks und es ist der sogenannte absteigende Nahrungssaft, der seinen Transport von da in die Beere übernimmt.

Im lebenden Weinstock spielen sich, wie in allen grünen Pflanzen, zwei getrennte physiologische Vorgänge nebeneinander ab: die Assimilation und die Atmung. Die erstere vollzieht sich nur im Lichte und nur da, wo Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Pflanzen, zugegen ist. Sie besteht in einer Umbildung der aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure und des aus der Wurzel aufgestiegenen Wassers in Stärke, wobei Sauerstoff ausgeschieden wird. Die gebildete Stärke wird in den Chlorophyllkörnern im Innern der Zellen abgelagert. Sie bleibt hier entweder unverändert liegen oder sie wird in Zucker umgewandelt. Dieser löst sich im Wasser des Zellsaftes auf und kann dann durch Diffusion von Zelle zu Zelle wandern; er ist also im Gegensatz zur Stärke beweglich und kann so in Teile des Pflanzenkörpers gelangen, die von den Stätten seiner Entstehung weit entfernt sind.

Diese Assimilationsvorgänge vollziehen sich — das notwendige Licht vorausgesetzt — auch beim Weinstock in allen grünen Teilen; also nicht nur in den Blättern, sondern auch in den Trieben und in den Beeren. Die Menge des in den letzteren selbst gebildeten Zuckers ist jedoch eine so geringe, dass sie noch nicht einmal den Bedürfnissen der Atmung genügt. Bei dieser werden die Kohlehydrate der Pflanze durch den aufgenommenen Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. In den Traubenbeeren wird nun — wie Müller-Thurgau zeigte — thatsächlich mehr Zucker veratmet, als sich in ihnen gleichzeitig durch Assimilation bildet. Damit ist bereits bewiesen, dass eine merkliche Zuckerzufuhr von anderen Stellen zur Beere hin erfolgen muss. Das wird auch durch einen anderen Versuch dargethan. Lässt man eine Traube sich im Dunkeln entwickeln, nimmt man ihr also die Möglichkeit jeder eigenen Assimilation, so wird sie trotzdem ebenso reich an Zucker wie eine am Licht gereifte. Für den Zuckergehalt der reifen Beeren spielt also ihre eigene Assimilation absolut keine Rolle.

Als die Stätten, von welchen die Wanderung des Zuckers ausgeht, erkannte Müller-Thurgau die Blätter. Von hier aus bahnt sich der Zucker seinen Weg durch das Mark, die Markstrahlen, die Rinde der Sprossen, des Traubenstiels und der Beerenstielchen. Auf diesem ganzen Wege können sich Teile des Zuckers wieder in Stärke zurückverwandeln und als solche in den genannten Organen so lange zur Ablagerung kommen, bis sie aufs neue in Zucker übergehen und

Digitized by Google

weiterwandern. Ist der Zucker aber einmal in den Beeren angelangt, so kann eine derartige Rückbildung nicht mehr eintreten. Die Beeren enthalten deshalb keine Stärke.

Das ist auch der Grund dafür, dass die Weinbeeren keine sogenannte Nachreife erfahren können: ein Punkt, in dem sie sich von dem Kernobst unterscheiden. Nimmt man Aepfel oder Birnen halbreif vom Baume und lässt sie liegen, so nimmt ihr Zuckergehalt noch zu: sie reifen nach. Diese Früchte enthalten eben Stärke, die — unbeschadet des gelösten Zusammenhanges mit der lebenden Pflanze — noch in Zucker übergehen und die Süssigkeit erhöhen kann. Ein solcher Vorgang ist bei der Weinbeere unmöglich. Höchstens kann es geschehen, dass — wenn man eine abgenommene Traube mit dem Stiel ins Wasser stellt — noch die minimalen Mengen Stärke, die im Traubenstiel und den Beerenstielchen unter Umständen abgelagert sind, nachträglich in Zucker übergehen, welcher dann in die Beeren einwandert.

Müller-Thurgaus Versuche über die Bildung des Zuckers in den Blättern und seine Wanderung von diesen aus in die Beeren bedürfen in einer Beziehung noch der weiteren experimentellen Ergänzung. Wie sowohl Mach als auch Barth bei ihren Reifestudien fanden, enthalten die Trauben anfangs ausschliesslich Dextrose. Neben dieser stellt sich später Lävulose ein. Das Verhältniss, in dem diese beiden Zuckerarten stehen, ändert sich fortgesetzt während der Reifeperiode und erreicht am Schlusse derselben nahezu den Wert 1 : 1. So fand Barth in dem Saft von 1892er Elblingtrauben:

	Dextrose	Lävulose	Verhältnis
	g in 100 ccm		
Ende Juli	0,82	0	∞
Anfang August	5,40	3,25	1 : 0,60
Ende September . . .	7,18	7,20	1 : 1,00

Kleine Abweichungen von dem Invertzuckerverhältnis der voll reifen Trauben finden sich in einzelnen Jahrgängen zu Gunsten der Dextrose, in anderen zu Gunsten der Lävulose. Wenn uns nun einerseits Müller-Thurgaus Forschungen sagen, dass der Zucker der Trauben in den Blättern aus Stärke gebildet wird, und wenn wir auf der anderen Seite hören, dass um so grössere Mengen Lävulose sich in den Beeren einfinden, je weiter der Reifevorgang fortschreitet, so stimmen diese beiden Erfahrungen zunächst nicht überein. Bei dem chemischen Abbau des Stärkemoleküls sind bisher noch niemals Substanzen beobachtet worden, die in die Lävulosereihe

Digitized by Google

gehören, und wir haben kein Recht, anzunehmen, dass im lebenden Pflanzenorganismus derartige Spaltungen möglich wären. Das Auftreten der Lävulose in den Trauben nötigt uns daher zu der Annahme, dass in den späteren Stadien der Entwickelung des Weinstocks in den Blättern neben Stärke, und in immer zunehmendem Mengenverhältnisse, sich noch andere Polysaccharide einstellen, die ihrerseits Lävulose liefern können. Derartige Substanzen sind bereits in anderen Pflanzen aufgefunden; vor allem gehört das Inulin hieher, das sich in den Georginenknollen findet. Es ist bisher noch nicht versucht worden, solche Polysaccharide in den Blättern des Weinstocks nachzuweisen.

Die Einwanderung des Zuckers in die Beeren geht nicht unbegrenzt weiter, sondern sie hört zu einer bestimmten Zeit auf: die Traube ist dann „reif". Der Eintritt der Reife fällt meist in die erste Hälfte des Oktober. Die Trauben werden nunmehr geerntet — „gelesen", wie der Winzer sagt — und können zur Weinbereitung verwendet werden.

Die erste hierauf gerichtete Thätigkeit ist die Mostgewinnung. Sie schliesst sich unmittelbar an die Lese an. Die Trauben werden alsbald nach der Abnahme vom Stock, gewöhnlich noch im Weinberg, zerstampft: eine Arbeit, die früher ausschliesslich durch Treten mit den Füssen oder mit Hilfe hölzerner Keulen in Holzbütten ausgeführt wurde. Es soll eigentlich mehr ein Zerdrücken der Beeren vorgenommen werden als ein eigentliches Zerstampfen, damit namentlich die Traubenkerne möglichst unverletzt bleiben. Dieselben enthalten merkliche Mengen Gerbstoff und Fett, die sich beide bei einer starken Zerkleinerung in hervorragendem Maasse dem Traubensafte mitteilen würden. Um solche unerwünschte Beimengungen möglichst sicher zu vermeiden, ist man an Stelle des Stampfens jetzt an vielen Orten zur Anwendung sogenannter Traubenmühlen übergegangen, bei denen die Beeren zwischen zwei gegeneinander rotierenden hölzernen kannelierten Walzen nur leicht zerdrückt werden. Die gestampfte oder zerdrückte Traubenmasse, die sogenannte „Maische", wird nun — sofern es sich um die Bereitung von Weisswein handelt — meist ziemlich rasch in einer Spindelpresse, einer „Kelter", abgepresst, „gekeltert". Man trennt so den Traubensaft oder „Most", der von der Kelter abläuft, von den Hülsen, Kernen und Stielen, die in derselben zurückbleiben. Diesen Rückstand bezeichnet man in seiner Gesamtheit mit dem Namen „Trester". Für das Keltern gelten dieselben Regeln wie für das Maischen; auch hier muss ein zu starker Druck vermieden werden, damit sich nicht der Saft der Hülsen, Kerne und Stiele dem Most mitteilt und denselben durch seinen Gerbstoff-

Digitized by Google

gehalt verschlechtert. Man kann deshalb nicht so intensiv pressen, dass man allen Saft von den Trestern trennen könnte; es bleibt vielmehr eine recht merkliche Menge davon in den letzteren zurück.

Sowohl weisse als auch gefärbte Trauben liefern nach diesem Verfahren einen weissen Most. Mit Ausnahme einer einzigen Sorte, der sogenannten Färbertraube, die übrigens bei uns in Deutschland nur sehr wenig angebaut wird, sitzt bei den roten und blauen Trauben der Farbstoff in der Hülse; der Saft selbst ist farblos. Keltert man also die frische Maische gefärbter Trauben, so erhält man einen ungefärbten Saft. Man bezeichnet diesen in manchen Gegenden Deutschlands als „Weissherbst". Will man Rotwein bereiten, so muss man die Maische der gefärbten Trauben 10 bis 12 Tage stehen lassen. Sie beginnt in dieser Zeit bereits zu gären, und infolge der erhöhten Gärtemperatur und des gebildeten Alkohols wird ein Teil des Farbstoffs aus den Hülsen aufgelöst, so dass man beim nunmehrigen Abkeltern eine rot gefärbte Flüssigkeit erhält. Zugleich mit dem Farbstoff geht aber auch ein Teil des Gerbstoffs der Hülsen mit in Lösung. Deshalb enthalten die Rotweine sämtlich merkliche Mengen von Gerbstoff.

Aus besonderen Gründen presst man zuweilen auch weisse Maischen nicht sofort ab, sondern lässt den Most einige Zeit, bis zu 2 bis 3 Tagen, auf den Hülsen stehen. Das geschieht z. B. dann, wenn man Trauben verarbeitet, deren Hülsen sich durch einen bemerkenswerten Gehalt an Geruchstoffen auszeichnen. Dieselben gehen durch das Stehenlassen der Maische in den Most über und nehmen an der Bouquetbildung des späteren Weines einen wesentlichen Anteil. Zu diesen Traubensorten gehört vor allem die im Rheingau, sowie in den bevorzugten Lagen anderer Weingegenden als Hauptsorte angebaute Rieslingtraube.

In all den Fällen, in denen die weisse Maische nicht sofort gekeltert wird, der Most also einige Zeit auf den Trestern stehen bleibt, sucht man die Anreicherung desselben an Gerbstoff dadurch möglichst einzuschränken, dass man ihm wenigstens die Traubenstiele, die sogenannten „Kämme", fern hält. Mit Hilfe ziemlich einfacher Vorrichtungen trennt man die Beeren vor dem Maischen von den Kämmen, man „rappt" oder „rebbelt" sie ab.

Der Most stellt — chemisch gesprochen — in der Hauptsache eine saure Invertzuckerlösung dar. Die Vorgänge bei der Traubenreife machen es ohne weiteres verständlich, dass unter Witterungsverhältnissen oder an Standorten, die eine volle Entwickelung der Beeren nicht zuliessen, säurereicherer und zuckerärmerer Most geherbstet wird, als da, wo alle Bedingungen günstig waren. So ver-

Digitized by Google

stehen wir, dass die Zusammensetzung des Mostes von Jahrgang zu Jahrgang, von Standort zu Standort wechseln muss. Die Acidität wird — wie das gleichfalls aus dem Reifevorgange sich ergibt — im wesentlichen durch saures weinsaures Kali (Weinstein), saure äpfelsaure Salze und vor allem durch freie Aepfelsäure hervorgerufen. Wurde die höchste Traubenreife erzielt, so findet sich im Moste keine freie Weinsäure; nur im Most aus mehr oder minder unreifen Trauben kommen grössere oder kleinere Mengen dieses Bestandteils vor.

Gegen diese Hauptbestandteile, den Zucker und die Säure, treten alle übrigen Komponenten des Mostes sehr zurück. Natürlich finden sich neben dem Kali des Weinsteins und des sauren äpfelsauren Salzes noch andere Mineralbestandteile, wie sie in allen Pflanzensäften vorkommen, teilweise an organische Säuren gebunden, wie z. B. äpfelsaurer Kalk, teilweise als rein anorganische Salze, darunter vor allem Phosphate. Die Menge der Asche im Most beträgt meist 0,20 bis 0,40 %. Von organischen Substanzen sind hauptsächlich die Stickstoffverbindungen zu erwähnen. Der Stickstoffgehalt der meisten von C. Neubauer untersuchten rheingauer Moste lag zwischen 0,04 und 0,06 %; doch sind auch grössere Mengen beobachtet worden, so von Neubauer bis 0,122 %, von C. Weigelt an elsässer Mosten bis 0,137 % [1]). Diese Stickstoffverbindungen gehören nur zum Teil zu den Eiweisskörpern, nach Weigelt [2]) sind mindestens 30 % derselben anderer Natur; namentlich finden sich darunter Amidosäuren aus der Gruppe der Asparaginsäure. Amthor [3]) beobachtete im Most Ammonverbindungen; er fand 0,006—0,013 g NH_3 in 100 ccm. Sonst sind — ausser dem bereits erwähnten Gerbstoffe — wichtige Bestandteile des Mostes nicht mehr zu nennen. Einzelne der übrigen, noch darin beobachteten Verbindungen werden gelegentlich in anderem Zusammenhange erwähnt werden.

Die für die Qualitätsbeurteilung eines Mostes ausschliesslich massgebenden Bestandteile sind die vorhin einzeln aufgezählten sauer reagierenden Substanzen, die man kurzweg die „Säure" zu nennen pflegt, und der Zucker. Die erstere bestimmt man durch Titration und berechnet das Resultat in Deutschland gewohnheitsgemäss auf Weinsäure. Man hat diesen Brauch auch heute noch beibehalten, trotzdem man sich bewusst geworden ist, dass meist nicht einmal die

[1]) Vergl. L. Weigert, Mitteilungen der Versuchsstation zu Klosterneuburg Heft 5, p. 116, 1888.

[2]) Annalen der Oenologie 6, p. 511, 1877.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, p. 27.

Digitized by Google

Hälfte der vorhandenen Acidität wirklich auf Weinsäure — auch einschliesslich der halb gebundenen — zurückzuführen ist[1]). In Frankreich rechnet man die Acidität des Mostes, wie auch des Weines auf die äquivalente Menge Schwefelsäuremonohydrat um. Auf den Zuckergehalt pflegt der Winzer gewöhnlich aus der Höhe des spezifischen Gewichtes, des sogenannten „Mostgewichtes", einen Rückschluss zu machen; je höher dieses ist, um so beträchtlicher muss auch jener sein. Dieses Mostgewicht wird in der Regel in Graden Oechsle angegeben und die in deutschen Winzerkreisen eingeführten Aräometer, die Mostwagen, besitzen fast ausschliesslich eine Einteilung nach diesen Graden. Streicht man von dem Werte des spezifischen Gewichtes die 1 vor dem Komma weg und rückt dann das letztere um drei Stellen nach rechts, so erhält man die entsprechenden Grade Oechsle; also ein spezifisches Gewicht von 1,079 entspricht 79° Oe., ein solches von 1,106 106° Oe. In Oesterreich ist statt dieses Systems vielfach die Klosterneuburger Mostwage in Gebrauch, welche statt des spezifischen Gewichtes die Zuckerprozente angibt. Wegen des wechselnden Nichtzuckergehaltes der Moste sind die Angaben dieses Instrumentes jedoch mit einer erheblichen Unsicherheit belastet und sein Gebrauch ist minder empfehlenswert, wie derjenige der Oechsleschen Mostwage.

Die folgende Tabelle gibt die Mittelzahlen für die Zusammensetzung der Moste des Rhein- und Maingau in 8 Jahrgängen. Sie ist nach den von der Kommission für die Bearbeitung einer deutschen

	Mittelwerte					Grenzwerte des Mostgewichts Grade Oechsle
	Mostgewicht Grade Oechsle	Trockensubstanz	Zucker, berechn. als Invertzucker	Nichtzucker	Säure berechn. als Weinsäure	
		Gramm in 100 ccm				
1887	76	19,99	16,46	3,53	0,98	58— 93
1888	72	18,93	15,76	3,17	1,29	46—105
1889	84	22,11	18,11	4,00	0,79	58—107
1890	74	19,46	15,72	3,74	0,86	54—102
1891	78	20,52	16,69	3,83	0,96	64— 97
1892	89	23,44	21,35	2,09	0,80	69—105
1893	99	26,11	—	—	0,76	73—166
1894	—	—	—	—	—	49—106

[1]) A. Halenke u. W. Möslinger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 631 bis 636, 1892; **34**, p. 263—293, 1895.

Digitized by Google

Weinstatistik veröffentlichten Arbeiten[1]), in diesem besonderen Fall hauptsächlich nach den Analysen von R. und W. Fresenius, sowie E. Borgmann und von P. Kulisch zusammengestellt[2]).

Diese Zahlen lassen erkennen, welchen grossen Schwankungen die mittlere Zusammensetzung des Mostes je nach dem Jahrgange unterliegt. Vor allem zeigt sich, wie der ausgezeichnete Jahrgang 1893 durch das höchste Mostgewicht und den niedrigsten Säuregehalt alle übrigen übertrifft. Die Tabelle gibt uns gleichzeitig einen Begriff davon, wie hoch im Durchschnitte der Gehalt des Mostes an Zucker und Säure ist. Die ganze Mannigfaltigkeit aber, die uns in der chemischen Zusammensetzung der Traubensäfte entgegentreten kann, findet in ihr keinen hinreichenden Ausdruck, weil die extremen Werte durch die Ableitung der Mittelzahlen verdeckt wurden. In Wahrheit kommen ebensowohl Moste mit 10 g Zucker in 100 ccm vor, wie solche mit 25 g; es finden sich welche mit 0,40 g freier Säure in 100 ccm, und andere mit 1,70 g.

Derartige Unterschiede werden teilweise durch die abweichende Beschaffenheit der Traubensorten bedingt, denn diese sind nicht nur an Gestalt der Beeren, im Bau der Blätter, an Ertragfähigkeit etc. verschieden, sie differieren auch in ihrer chemischen Beschaffenheit. Die einen geben einen zuckerreicheren Saft als die anderen; wieder andere enthalten auf die gleiche Zuckermenge relativ viel mehr Nichtzucker als eine vierte Sorte u. s. w. So ist es dem Winzer in gewisser Beziehung in die Hand gegeben, die Qualität des Mostes, den er von seinem Gute zieht, durch den Anbau besserer Rebsorten zu heben. Er ist aber nicht immer in der Lage, sich ausschliesslich von diesem Gesichtspunkte bei der Anpflanzung seiner Weingärten leiten zu lassen. Allgemeine wirtschaftliche Verhältnisse oder die Besonderheit des Bodens und der Lage nötigen ihn an manchen Orten der Quantität des Ertrages eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken als der Qualität desselben. So z. B. teilweise an der Mosel. In den bevorzugten Lagen baut man zwar auch hier die Rieslingrebe, die im allgemeinen keine grossen Ernten, dafür aber einen Wein von hervorragenden Eigenschaften gibt. In den geringeren Lagen an der Mosel wird dagegen vorwiegend der „Elbling" angebaut, eine Sorte, die einerseits einen grossen und gleichmässigen Ertrag, andererseits aber nur einen guten Mittelwein liefert.

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 27—34, 1888—1895.

[2]) Die Zuckerbestimmungen von 1887—1891 sind im Verhältnis 100 : 104 von Dextrose auf Invertzucker umgerechnet. Die Trockensubstanz wurde nach der Tabelle von Halenke und Möslinger angegeben.

Digitized by Google

Das Rheingau ist die klassische Stätte des Qualitätsbaus. Nicht nur, dass hier die ursprüngliche Heimat und der Hauptsitz des Riesling, es ist auch eine besondere Art der Lese im Gebrauch, die — zwar unter Verringerung der Menge — einen Most von wesentlich besserer Beschaffenheit gewinnen lässt: die sogenannte Spätlese.

Sowohl im Rheingau als auch in einzelnen Gegenden der Haardt lässt man in bevorzugten Lagen die Trauben nach erlangter Vollreife noch eine Weile am Stocke hängen. Auf der Haut der Beeren siedelt sich dann ein Schimmelpilz, Botrytis cinerea, an, der Erscheinungen hervorruft, die man mit dem Namen der Edelfäule[1]) bezeichnet. Die Beeren verlieren ihre grüne Farbe, sie werden gelb und schliesslich braun; die Beerenhaut ist völlig durchsetzt von den Pilzfäden, sie stirbt ab und ihr Gefüge wird gelockert. Die Botrytis lebt auf Kosten der Bestandteile des Traubensaftes, sie verbraucht insbesondere Zucker, Säure und Stickstoffsubstanzen. Die absolute Menge dieser Bestandteile in der Traube geht also zurück, je weiter die Edelfäule fortschreitet. Dabei zeigt sich aber, dass der Verbrauch an Säure ein relativ grösserer ist als der an Zucker, so dass das Verhältnis von Zucker zu Säure sich zu Gunsten des ersteren verschiebt.

Diese beschriebenen Veränderungen mögen durch die folgenden Zahlen näher illustriert werden. Müller-Thurgau fand bei Orleansbeeren vom Rüdesheimer Berg:

	Normal reif	Edelfaul
Gewicht von 1000 Beeren . . .	3255 g	2473 g
Zucker in 1000 Beeren	494,3 g	427,8 g
Freie Säure in 1000 Beeren . .	18,8 g	14,6 g
Verhältnis von Zucker : Säure .	100 : 3,80	100 : 3,41
Menge des Mostes aus 1000 Beeren	2375 ccm	1750 ccm
Zucker in 100 ccm Most . . .	18,2 g	20,6 g
Freie Säure in 100 ccm Most . .	0,69 g	0,71 g

Obgleich also der absolute Gehalt an Zucker und Säure zurückgeht, erfolgt bei der Edelfäule doch eine fortgesetzte Konzentration des Mostes, denn durch die von der Botrytis aufgelockerte Traubenhaut hindurch verdunstet fortwährend Wasser aus dem Beereninhalt. Natürlich ist warmer Sonnenschein eine Voraussetzung für diesen Kon-

[1]) C. Neubauer, Landwirtschaftliche Versuchsstationen **11**, p. 436—442, 1869; auch Jahrb. des Nassauischen Vereins für Naturkunde **25/26**, p. 404—411, 1870—1872 und Annalen der Oenologie **5**, p. 358—364, 1876. Müller-Thurgau, Bericht über die Verhandlungen des 10. deutschen Weinbaukongresses. Mainz 1888. p. 50—71. Derselbe, Landwirtschaftliche Jahrbücher **17**, p. 83—160, 1888.

Digitized by Google

zentrationsvorgang. Bei kaltem oder regnerischem Wetter fällt er weg und mit ihm einer der Hauptvorzüge der Spätlese; ja unter Umständen saugen sich bei solcher Witterung die ihrer festen Hülle beraubten Beeren gleich einem Schwamm voll Wasser und laufen schliesslich aus. Ein solches Schicksal kommt natürlich dem Verluste des ganzen Erträgnisses gleich.

Die Veränderungen der Traube durch die Edelfäule erreichen in der Mitte oder gegen Ende des November ihren Höhepunkt. Geht der Winzer jetzt an die Spätlese heran, so findet er in seinem Weinberge neben den edelfaulen Trauben in der Regel noch solche vor, die nur den Zustand der gewöhnlichen Vollreife erreicht haben. Er wird nun entweder beide gemeinsam keltern und sich derart damit begnügen, durch einen gewissen Prozentsatz edelfauler Trauben den Most verbessert zu haben, oder er wird die edelfaulen Beeren für sich „auslesen", aus ihnen einen Auslesemost und aus diesem einen Auslesewein gewinnen. Es hängt wesentlich von wirtschaftlichen Gründen ab, ob man sich nur für eine allgemeine Spätlese entscheidet oder ob man mit ihr eine Auslese verbindet. Die letztere wird regelmässig z. B. in den grossen Domänengütern zu Rüdesheim, Steinberg, Markobrunn, auf dem fürstlich Metternichschen Schlossgut Johannisberg und anderen Weingütern von hohem Rufe vorgenommen. Das ganze Verfahren der Spätlese ist erst in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts in Aufnahme gekommen.

Wir sahen soeben, welchen Einfluss die Zeit der Lese auf die Beschaffenheit des Mostes hat; aber auch die Witterungsverhältnisse am Tage der Lese sind von nicht zu unterschätzendem Einfluss. Bei Frost gelesene Trauben geben einen sehr konzentrierten Most, weil ein Teil des Wassers aus dem Traubensafte ausgefroren ist und in Gestalt von Eis in der Kelter zurückbleibt. Umgekehrt werden betaute oder beregnete Trauben einen verdünnten Most liefern [1]).

Soll der Most zu Wein werden, so muss er zunächst eine Gärung durchmachen; sein Zucker muss unter dem Einfluss lebender Hefezellen die bekannte Spaltung in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin, Bernsteinsäure und einige weitere Nebenprodukte erfahren. Die Technik dieser Mostgärung unterscheidet sich von den analogen Vorgängen der anderen Gärungsgewerbe, der Bierbrauerei, der Spiritusbrennerei

[1]) C. Neubauer, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **20**, p. 105—112, 1877. R. u. W. Fresenius, E. Borgmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, p. 745 u. 747, 1888. P. Kulisch, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 216, 1894.

Digitized by Google

und der Presshefefabrikation, äusserlich dadurch, dass — abgesehen von einigen gleich zu besprechenden neueren Bestrebungen — auf eine besondere Einsaat von Hefe Verzicht geleistet wird. Der Most enthält, im Gegensatz zu den Gärungssubstraten der anderen Gewerbe, bereits von Anbeginn eine gewisse Hefemenge, die sich alsbald vermehrt und die alkoholische Gärung einleitet.

Die Hefeorganismen, welche die Urheber dieser „spontanen" Gärung sind, werden mit den Trauben auf der Oberfläche ihrer Hülsen in das Kelterhaus gebracht. Ihre ursprüngliche Heimat ist, wie Müller-Thurgau[1]) nachwies, der Boden des Weinbergs. In ihm finden sie sich in einer Tiefe, die bis zu 20—30 cm reicht, und von hier aus gelangen sie zur Zeit der Reife auf die Beeren. Solange die Trauben noch unreif sind, kommt auf ihnen noch keine Hefe vor; ja selbst wenn an ein Rebstück mit unreifen Früchten ein anderes dicht angrenzt, in dem die Trauben bereits reif sind, so sind nur die Beeren des letzteren mit Hefe versehen. Eine wesentliche Verbreitung der Weinhefe durch Luftbewegung scheint nach diesen und anderen Erfahrungen ausgeschlossen zu sein und Müller-Thurgaus Annahme gewinnt grosse Wahrscheinlichkeit, nach welcher die Uebertragung der Hefe vom Boden auf die Trauben durch Insekten, z. B. Wespen, erfolgt. Diese pflegen nur reife Früchte zu besuchen: ein Umstand, der hinreicht, die Beschränkung des Vorkommens der Hefe auf solche zu erklären.

Ausser der Hefe finden sich auf den Beerenhäuten noch andere Mikroorganismen: Schimmelpilzsporen, Kahmpilze, Bakterien, wie z. B. die Stäbchen des Ferments der Essiggärung. Sie kommen auf reifen wie auf unreifen Trauben vor; der Träger ihrer Verbreitung ist der Wind.

Dieses ganze Heer kleinster Lebewesen, die Hefe und die anderen Organismen, gelangen beim Zerdrücken der Trauben mit in die Maische und verbleiben nach dem Keltern im Most. Hier werden sie alle danach streben, sich zu vermehren und zugleich die spezifischen Veränderungen hervorzurufen, von denen ihre Lebensthätigkeit begleitet zu sein pflegt. Die Alkoholhefe wird den Zucker zu vergären suchen, und das Essigferment will den neugebildeten Alkohol mit Hilfe des Luftsauerstoffes zu Essigsäure oxydieren. Die Schimmelpilze suchen sich der Bestandteile des Mostes als nährender Substanzen für ihre

[1]) Bericht über die Verhandlungen des XI. deutschen Weinbaukongresses in Trier. Mainz 1889, p. 83.

Digitized by Google

eigene Fortentwickelung zu bemächtigen u. s. w. So stellt der junge Most das Feld des lebhaften Konkurrenzkampfes eines ganzen Mikrokosmos vor, eines Kampfes, aus dem freilich fast immer die Hefe als Siegerin hervorgeht, und zwar ohne dass diesem Siege vorher eine günstigere Position eines der Gegner vorausgegangen wäre. Diese auffallende Begünstigung der Hefe hängt nach Pasteur[1]) damit zusammen, dass ihren Lebensbedingungen die Acidität des Mostes sehr wohl zusagt, während sie all den konkurrierenden Mikroorganismen schädlich ist und sie ganz entschieden in ihrer Entwickelung hemmt.

Die Gärung des Mostes läuft im wesentlichen auf die bereits kurz erwähnte Umsetzung des Zuckers hinaus. Soll diese aber eine vollständige sein, soll sie ferner möglichst rasch verlaufen, der Wein also in relativ kurzer Zeit fertig werden und sich zu einem qualitativ hochstehenden Produkt entwickeln, so sind eine Anzahl besonderer Bedingungen dabei zu erfüllen[2]).

Vor allem ist die Fermentwirkung der Hefe an gewisse Temperaturgrenzen gebunden. Werden diese nach oben oder nach unten überschritten, so hört die Gärung vollständig auf. Müller-Thurgau bestimmte die betreffenden Grenzen für die Weinhefe zu + 6 ° C. einerseits und zu + 40 ° C. andererseits. Doch bestehen innerhalb dieses Intervalls Verschiedenheiten, welche die Praxis zu beachten hat und auch thatsächlich berücksichtigt. In der Nähe der unteren Grenze beginnt die Gärung erst ziemlich spät und schreitet auch in ihrem weiteren Verlauf nur langsam fort. Das sind aber beides Umstände, die dem Weinzüchter nicht erwünscht sind, weil er namentlich auf einen möglichst schnellen Anfang der Gärung Wert legen muss. Kräftige Alkoholgärung ist der beste Widersacher der fremden Mikroorganismen, von deren Gegenwart im Most wir vorhin hörten, und ein beschleunigter Eintritt derselben ist das sicherste Mittel, der Hefe in ihrem Konkurrenzkampf mit jenen dauernd den Vorzugsplatz zu sichern.

Die niedrigen Temperaturen sind demnach für die Gärung un-

---

[1]) Études sur la bière. Paris 1876.

[2]) A. Blankenhorn, Annalen der Oenologie **1**, p. 181, 1870. A. Blankenhorn und J. Moritz, daselbst **3**, p. 1—11, 1873. A. Czeh, Weinbau, **7**, p. 173, 1881. H. Müller-Thurgau, Bericht über die Verhandlungen bei Gelegenheit der X. Generalversammlung des deutschen Weinbauvereins. Mainz 1885. p. 50—67. Derselbe, Berichte über die Verhandlungen der deutschen Weinbaukongresse **7**, p. 117—124 1883; **8**, p. 125—135, 1886; **9**, p. 66—82, 1887; **10**, p. 94—102, 1888; **11**, p. 80—100, 1889; **12**, p. 128—153, 1891.

Digitized by Google

brauchbar. Aber auch die höheren, der oberen Grenze zunächst liegenden sind ungeeignet. Im allgemeinen nimmt zwischen 9° und 36° C. mit steigender Temperatur die Intensität der Gärung zu. Damit geht natürlich eine raschere Zunahme des Alkoholgehaltes Hand in Hand, die ihrerseits bei den höheren Wärmegraden das Wachstum und die Vermehrung der Hefe ungünstig beeinflusst und dadurch einen vorzeitigen Stillstand des ganzen Gärungsvorganges veranlasst. Das gilt namentlich für die oberhalb 25° C. liegenden Temperaturen. Man beobachtet bei ihnen eine rasche aber unvollständige Vergärung; die erhaltenen Weine enthalten alle noch etwas Zucker, der unter anderen Umständen sehr wohl noch gärfähig gewesen wäre. Derartige Weine sind unfertig und neigen zu Nachgärungen, das heisst der in ihnen zurückgebliebene Zuckerrest wird meist später, während der kühlen Lagerung der Weine, noch in Gärung geraten.

Aus unseren bisherigen Betrachtungen ergibt sich, dass die für die Praxis geeignete Gärungstemperatur weder zu niedrig, noch zu hoch sein darf; sie liegt zwischen 20 und 25° C. Mit diesem, von Müller-Thurgau aus seinen wissenschaftlichen Forschungen abgeleiteten Resultat stimmen die Erfahrungen der Praxis vollständig überein. So hat z. B. Czeh in den Jahrgängen 1870 bis 1875 auf Schloss Johannisberg die Maximaltemperaturen der gärenden Moste festgestellt und gefunden, dass dieselben 24°, 18,5°, 22,5°, 22,5°, 21,9° und 21,3° C. betrugen.

Selbstverständlich lässt sich nicht eine bestimmte Temperatur feststellen, von der man sagen könnte, sie sei absolut die beste, vielmehr werden sich, je nach der Qualität des Mostes und der Beschaffenheit, welche der Wein haben soll, Abweichungen innerhalb gewisser Grenzen ergeben. Ebensowenig kann man in der Praxis daran denken, den ganzen Gärprozess bei einer einheitlichen Temperatur sich abspielen zu lassen. Der Zerfall des Zuckers durch alkoholische Gärung ist ein Vorgang, bei dem chemische Energie in Wärme umgewandelt wird, welche ihrerseits teils durch Strahlung verloren geht, zum anderen Teil aber eine Erwärmung der gärenden Flüssigkeit hervorruft. Der Strahlungsverlust wird relativ um so kleiner, die Temperatursteigerung um so grösser sein, je grösser die Flüssigkeitsmengen sind, um die es sich handelt. Die Selbsterwärmung des gärenden Mostes beträgt in Halbstückfässern (600 l) etwa 10° C., in Stückfässern (1200 l) etwa 15° C. Will man also, dass die Temperatur von 20—25° C. nicht überschritten wird, so muss man diejenige des Gärkellers auf 10 bis 15° C. festsetzen, wie es in unseren Breiten that-

Digitized by Google

sächlich geschieht. Die in den Keller eingeführten Moste sollen, wenn möglich, bereits diesen Wärmegrad haben. Bei Spätlesen ist es deshalb empfehlenswert und vielfach üblich, auch das Kelterhaus auf diese Temperatur anzuheizen, weil man ohne eine derartige Massregel — infolge der kalten Jahreszeit — oft Moste mit wenig mehr als 0° erhalten würde.

Die Hefe, welche die spontane Gärung des Mostes einleitet, ist an Gestalt und Grösse von der Bierhefe verschieden. Hauptsächlich besteht sie aus Zellen von elliptischer Gestalt, die von Reess[1]) als Saccharomyces ellipsoideus bezeichnet wurden und solchen von beiderseitig zugespitzter, citronenförmiger Form, welche derselbe Forscher Saccharomyces apiculatus nannte. Die ersteren sind das eigentliche Ferment der Weingärung. Die bei uns vorkommende Weinhefe ist durchweg Unterhefe, d. h. sie setzt sich am Schluss der Gärung als Bodensatz in der gärenden Flüssigkeit ab. Auch in dieser Beziehung zeigt sich ein gewisser Unterschied gegenüber der Bierhefe. Unsere meisten Biere sind, wie der Wein, Produkte der Untergärung; aber diese Untergärung des Bieres verläuft bei sehr niedrigen Temperaturen, bei +4 bis 10° C. Biere, die bei einer Temperatur vergoren wurden, welche der bei der Mostgärung üblichen von 25° gleicht, sind sämtlich Produkte von Oberhefen. Von der Weinhefe kennen wir also untergärige Formen, die bei Temperaturen arbeiten, bei denen von der Bierhefe nur Oberhefen verwendbar sind.

Die neuere gärungsphysiologische Forschung hat noch weitere und tiefer begründete Unterschiede kennen gelehrt. Die durch Hansens Arbeiten inaugurierte neue Richtung zeigte, dass unter den Saccharomyceten eine grosse Zahl von Rassen zu unterscheiden sind, die in ihren morphologischen und physiologischen Eigenschaften merklich differieren. Man hat geeignete Rassen rein gezüchtet und mit bestem Erfolge zunächst als Stellhefe in den Brauereibetrieb eingeführt und ist dann auch dazu übergegangen, Reinzuchthefe in der Kellerwirtschaft zu benutzen[2]). Die Ergebnisse dieser Versuche habe ich in einer be-

---

[1]) Annalen der Oenologie **2**, p. 145. 1872.

[2]) L. Marx, Moniteur scientifique [4] **2**, p. 1273—1283, 1888. C. Amthor, Zeitschrift für angewandte Chemie. 1889, p. 5. H. Müller-Thurgau, Bericht über die Verhandlungen des XII. deutschen Weinbaukongresses. Mainz 1891, p. 128—152. Derselbe, Weinbau und Weinhandel **18**, p. 361, 371, 380, 1895; **15**, p. 143, 1897. J. Wortmann, Landwirtschaftliche Jahrbücher **21**, p. 901—936, 1892; **23**, p. 535—585, 1894. R. Aderhold, daselbst **23**, p. 587 bis 621. 1894. A. Schnell, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, p. 417—425.

Digitized by Google

sonderen Abhandlung besprochen, welche in der vorliegenden Sammlung erschienen ist[1]); ich fasse mich deshalb an dieser Stelle kurz.

Die Anwendung rein gezüchteter Weinhefe kann natürlich nur in der Weise erfolgen, dass man sie in den frisch gekelterten Most einsäet, also das Prinzip der spontanen Gärung verlässt. Man erwartete davon in doppelter Beziehung Vorteile. Man ging zunächst davon aus, dass eine Einsaat kräftiger Hefezellen den Beginn einer intensiven Alkoholgärung im Moste ausserordentlich fördern würde und versprach sich davon eine bessere Unterdrückung der Schimmelpilze und Bakterien. In diesem Sinne erreichte man thatsächlich Erfolge; allein die gleichen hätten sich erzielen lassen, auch wenn die eingesäete Hefe nicht rein gezüchtet, sondern eine Mischung verschiedener Rassen gewesen wäre. Man verwendet dennoch ganz bestimmte rein gezüchtete Hefen, weil man in zweiter Linie erwartet, dass dieselben dem Weine ihren spezifischen Charakter aufdrücken. Zweifellos hat die Heferasse in gewisser Weise Einfluss auf die Zusammensetzung des Weines und insbesondere auch auf die Bildung von Bouquetstoffen. Namentlich in letzterer Beziehung hat man teilweise grosse Erwartungen gehegt und glaubte anfangs, aus beliebigen geringen Mosten durch rein gezüchtete sogenannte „Edelhefen" Weine vom Charakter der Hochgewächse erzielen zu können.

Das ist nun keinesfalls eingetroffen und konnte schon deshalb nicht eintreffen, weil die Voraussetzungen für diese Erwartung unrichtig waren. Das Bouquet des Weines wird durchaus nicht ausschliesslich durch die Gärung, bezw. die Hefe gebildet, es stammt vielmehr gerade bei den feinen Sorten zu einem sehr namhaften Teile von der Traube ab. Einer Verbesserung desselben durch bestimmte Heferassen sind deshalb von vornherein gewisse Grenzen gesteckt und insbesondere kann geringen Weinen nicht durch Gärung der Charakter solcher Produkte verliehen werden, die ihre hervorragenden Eigenschaften der Gegenwart von Substanzen verdanken, die sie vom Weinstocke an besitzen.

Aber selbst innerhalb der so gezogenen Schranken ist die Anwendung der Reinzuchthefe mit einer gewissen Unsicherheit belastet. Der Most ist, wie wir wissen, eine Sammelstätte zahlloser Hefekeime und fremder Mikroorganismen. Könnten wir ihn durch Sterilisation davon befreien und dann in ihm die Gärung durch die

[1]) L. Grünhut, Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe. Stuttgart 1896. Als Heft 9 und 10 des 1. Bandes dieser Sammlung.

Digitized by Google

Einsaat einleiten, so müsste die vorauszusehende Wirkung ziemlich sicher eintreten. Eine Sterilisation des Mostes, die nur durch Aufkochen geschehen könnte, ist für die Praxis jedoch schon deshalb unmöglich, weil der Geruch und Geschmack des späteren Weines dadurch in sehr ungünstiger Weise beeinflusst würde. Es bleibt daher nur übrig, die reine Hefe dem Most einzuverleiben, so wie er von der Kelter läuft, und nun abzuwarten, ob sie es ist, welche die übrigen vorhandenen wilden Heferassen unterdrückt und die Gärung zu Ende führt oder ob sie selbst unterdrückt und somit jeden Einflusses beraubt wird.

In der Praxis wird bald der eine, bald der andere Fall eintreten; es werden günstige Erfolge neben vollständigen Misserfolgen beobachtet. Das beweist nur, dass wir vom Zufall abhängig sind, und dass uns eine ausreichende Kenntnis der Bedingungen fehlt, die erfüllt werden müssen, soll das Resultat ein sicheres sein. Da aber, wo sich wirklich Erfolge gezeigt haben, sind dieselben teilweise so erfreulich gewesen, dass zu einem weiteren Probieren auf diesem Gebiete geraten werden kann, wenn man seine Erwartungen zuvor auf das vorhin bezeichnete Mass eingeschränkt hat. Bei den bisher im Grossen angestellten Versuchen hat es sich am zweckmässigsten erwiesen, sogenannte „heimische" Hefen zu benutzen, d. h. also z. B. rheingauer Moste mit Hefe von rheingauer Abstammung, rheinhessische Moste mit dortiger Hefe zu vergären.

Wir haben bisher die allgemeinen Gesichtspunkte, die für die Weingärung in Betracht kommen, kennen gelernt und müssen nun noch einen Blick auf die äussere Form werfen, in der sie in der Praxis zur Ausführung gebracht wird. Dieselbe und die ganze weitere Behandlung des Weines ist wesentlich von der Rücksichtnahme auf die Anwesenheit fremder Organismen im Moste beeinflusst und so eingerichtet, dass sie die schädlichen Wirkungen dieser Lebewesen abschneidet. Sie sind es, welche die sogenannten Krankheiten des Weines verursachen. Liesse man sie zur Entwickelung kommen, so erhielte man Produkte, deren chemische Zusammensetzung und Geschmack sehr unangenehm beeinflusst wäre. Die Schimmelpilze gehen durch die Säure des Mostes und durch die Alkoholbildung in den ersten Stadien der Gärung meist vollständig zu Grunde und bringen keine ernsthafte Gefahr. Andere Mikroorganismen bleiben jedoch — wenn auch durch die Alkoholgärung in ihrer Entwickelung und Vermehrung zurückgehalten — lebensfähig und harren des günstigen Momentes, in dem sie ihre eigene fermentative Thätigkeit beginnen können. Ihnen diese Gelegenheit zu nehmen, ist eine Hauptaufgabe des Weinproduzenten.

Digitized by Google

Zwei solcher Lebewesen kommen wegen ihrer weiten Verbreitung besonders in Betracht: der Kahmpilz und das Essigferment. Wir werden von ihnen noch mehr hören und erwähnen jetzt nur, dass sie sich als zusammenhängende hautartige Decke, als sogenannte „Kahmhaut", auf der der Luft zugänglichen Oberfläche alkoholischer Flüssigkeiten ansiedeln und von da aus, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, unter anderem den Alkohol oxydieren: der erste zu Kohlendioxyd und Wasser, das zweite zu Essigsäure und Wasser. Will man ihrer Wirkung begegnen, so handelt es sich vor allem darum, den gärenden Most und den Wein von der direkten Berührung mit Luft abzuschneiden.

Deshalb lässt man die Mostgärung — entgegen dem Brauch in allen übrigen Gärungsgewerben — nicht in offenen Bottichen sich vollziehen. Man benützt vielmehr bei der Weissweinbereitung grosse liegende Fässer, die nicht ganz vollgefüllt werden, so dass beispielsweise in einem Stück von 1200 l ein Raum von 12—16 l frei bleibt. Das Spundloch darf natürlich nicht verstopft sein, weil sonst die aus der lebhaft arbeitenden Flüssigkeit sich entwickelnde Kohlensäure nicht entweichen könnte. Bliebe es aber völlig offen, so hätte wiederum die Luft Zutritt, was auch nicht sein darf. Deshalb verschliesst man es mit einem Wasserverschluss, dessen flüssiger Inhalt von Zeit zu Zeit erneuert wird. Die Kohlensäure drückt zunächst die im Gärfass zurückgebliebene Luft durch diesen Wasserverschluss hinaus, um dann nach Massgabe ihrer weiteren Entwickelung sich selbst den gleichen Ausweg zu suchen. Von aussen kann dagegen keine Luft eintreten; der beabsichtigte Zweck ist also vollauf erreicht.

Bei der Rotweinbereitung muss die Maische, wie wir schon wissen, erst einige Zeit stehen bleiben. Das geschieht in Bütten oder in aufrechtstehenden Fässern, deren oberer Boden herausgenommen worden ist, also in offenen Gefässen, die günstigen Falls mit einem lose aufgelegten Deckel bedeckt sind. Die Maische kommt darin bereits in Gärung und die entweichende Kohlensäure ist bestrebt, die ursprünglich am Boden liegenden Trester als einen sogenannten „Hut" mit an die Oberfläche zu nehmen. Geschieht das, so muss dieser Hut alsbald wieder untergestossen werden, denn sonst ist den ihm anhaftenden Kahmpilzen und Essigsäurestäbchen die Gelegenheit zur Ausübung ihrer oxydierenden Thätigkeit geboten und dem Wein der Keim der Krankheit einverleibt. Meist wird aber von den rationellen Rotweinzüchtern dem Hut das Aufsteigen bis an die freie Luft von vornherein unmöglich gemacht, indem ein durchlöcherter Senk-

Digitized by Google

boden in der Bütte angebracht wird, der ihn dauernd unter der Oberfläche zurückhält. Die Maische wird nach hinreichend langem Stehen abgekeltert, und der angegorene Most in solche Gärfässer gebracht, wie wir sie eben für den Weisswein beschrieben haben. Er vergärt darin gleich diesem zu Ende.

Die Mostgärung erreicht in der Regel ihren Höhepunkt am zweiten Tage nach ihrem Beginn. Die Temperatursteigerung ist jetzt am stärksten und die Menge des in der Zeiteinheit vergorenen Zuckers bezw. gebildeten Alkohols am grössten. Dann tritt anfangs ziemlich rasch, später merklich langsamer ein Rückgang in der Temperatur wie auch in der Gärungsenergie ein. Gleichzeitig beruhigt sich auch die ursprünglich stark arbeitende und viel Kohlensäure entwickelnde Flüssigkeit und die Gärung verläuft jetzt in sehr stiller, gleichmässiger Weise weiter. Die Rotweinmaischen sind, bevor sie abgekeltert werden, bereits in dieses Stadium eingetreten. Schliesslich hört die Gärung nach insgesamt 20 bis 40 Tagen ganz auf; die Hefe, die sich inzwischen stark vermehrt hat und bisher als Trübung in der ganzen Flüssigkeit verteilt war, setzt sich grösstenteils zu Boden: aus dem Moste ist ein Jungwein geworden.

Sobald die Hefe sich gut abgesetzt hat, wird der darüber stehende, immer noch trübe Wein in ein anderes Fass gebracht: er wird „abgelassen“ oder „abgestochen“, wie man sagt. Der Zeitpunkt dieses ersten Abstichs ist je nach dem Weinbaugebiet verschieden; in manchen Gegenden nimmt man ihn ziemlich bald nach beendeter Hauptgärung vor, in anderen — wie z. B. im Rheingau — wartet man damit 12 bis 14 Wochen länger. Im allgemeinen erfolgt er in der Zeit zwischen Dezember und März. Man kann es als die Regel betrachten, dass bis dahin fast sämtlicher Zucker vergoren ist; geringe Mengen desselben, die etwa noch am Schluss der stürmischen Hauptgärung zurückgeblieben waren, sind meist in der Zwischenzeit durch eine sogenannte Nachgärung noch vollständig umgesetzt worden. Der Jungwein enthält also meist nur noch einige Hundertstel Prozente Zucker und nur in einzelnen Fällen wird man darin grössere Mengen finden, die freilich unter Umständen bis zu 1 bis 2 % betragen können.

Das Ablassen des Weines erfolgt entweder durch ein einfaches Umfüllen mittels Kannen oder durch ein Ueberpumpen von einem Fasse in das andere mit Hilfe geeigneter mechanischer Vorrichtungen. Die Lagerfässer, in welche der Jungwein nunmehr übergefüllt wurde, werden — im Gegensatz zu den Gärfässern — vollgefüllt und zu-

Digitized by Google

gespundet. Ebenso wie bei der Gärung, ja vielleicht noch mehr als bei dieser, ist es während der ganzen nunmehr folgenden sogenannten Kellerbehandlung notwendig, den direkten Zutritt der Luft zum Weine fernzuhalten und auch in anderer Weise die Entwickelung des Kahms zu verhüten. Deshalb werden die Fässer, in welche der abgelassene Wein eingelagert werden soll, zuvor nach einer sorgfältigen Reinigung eingeschwefelt, d. h. man brennt einen oder mehrere mit Schwefel getränkte Leinwandstreifen darin ab. Der Schwefel verbraucht zu seiner Verbrennung einen merklichen Anteil des im Fasse befindlichen Luftsauerstoffs und die gebildete schweflige Säure verdünnt nicht nur den zurückgebliebenen Rest desselben, sondern wirkt auch hemmend auf die Lebensäusserungen der Mikroorganismen ein. Sie verhindert so in zweifacher Weise den Eintritt der gefürchteten Oxydationsgärungen.

Wenn nun aber auf der einen Seite das Fernhalten einer direkten Berührung mit Luft unbedingte Notwendigkeit ist, so ist andererseits eine gewisse, mässige und in anderer Richtung verlaufende Einwirkung des Sauerstoffs auf den Wein für seine normale Entwickelung unentbehrlich. Wer jemals jungen Wein getrunken hat, dem wird auch der eigenartige Geschmack desselben aufgefallen sein. Da ist nicht nur der prickelnde Reiz, den die noch reichlich vorhandene Kohlensäure auf die Zunge ausübt, vor allem zeigt sich auch eine gewisse Rauheit und Herbheit und eine Armut an Bouquetstoffen: Mängel, die sich erst verlieren, wenn dem Weine noch eine längere Lagerzeit und eine regelrechte Kellerbehandlung vergönnt wird. Im Verlaufe einer solchen stellt sich dann ein angenehmer Ausgleich der ursprünglichen Geschmacksdisharmonie ein. Daneben lässt sich eine merkliche Aenderung der Farbe beobachten. Der junge Weisswein ist anfangs ganz hell, ja zuweilen nahezu farblos und gewinnt sein eigenartiges Goldgelb erst im Laufe der Zeit. Auch junger Rotwein hat eine ganz andere Farbe, wie ausgereifter: er ist anfangs viel leuchtender rot als später und zeigt noch nichts von dem bräunlichen Ton, der sich im Laufe der Zeit meist einstellt. Ueber den näheren Chemismus all dieser Umwandelungen wissen wir zur Zeit nicht allzuviel; nur das eine haben die Untersuchungen Pasteurs[1]) mit Sicherheit ergeben, dass sie zu einem namhaften Anteil auf nicht näher bekannte Oxydationswirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs zurückzuführen sind. Setzt man Most oder Jungwein der Einwirkung der

[1]) Études sur le vin. 2ième éd. Paris 1875, p. 79—124.

Digitized by Google

Luft aus und untersucht später die von ihm absorbierten Gase, so findet man, dass sie nur aus Kohlensäure und Stickstoff bestehen. Der mit dem letzteren zusammen aufgenommene Sauerstoff ist ziemlich rasch aus seinem elementaren Zustand in den der chemischen Bindung übergegangen. Most und Wein enthalten also jederzeit leicht oxydable Substanzen und es ist die Befriedigung des Sauerstoffbedürfnisses eben dieser Bestandteile von höchster Wichtigkeit für die Entwickelung des Weines, für seinen sogenannten Ausbau. Pasteur brachte Jungwein in Glasröhren und schmolz dieselben zu. Waren die Röhren völlig mit dem Wein gefüllt, so änderte sich der Charakter ihres Inhaltes in keiner Weise, er behielt Jahr und Tag Farbe und Geschmack des jungen, unfertigen Produktes. Enthielten die Röhren dagegen noch ein bestimmtes Volumen Luft ausser dem Wein, so erfuhr der letztere — allerdings nur sehr langsam — dieselbe Veränderung zum Besseren, wie sie ihm bei der gewöhnlichen Kellerbehandlung zu teil wird. Dabei war die Luft in den Röhren ärmer an Sauerstoff geworden; sie enthielt meist nur noch 14,4 bis 17,9 % davon, ja bei einem Versuche war sogar sämtlicher anwesender Sauerstoff verbraucht worden und die Röhre enthielt nur noch Stickstoff, vermischt mit vom Weine exhalierter Kohlensäure. Direktes Sonnenlicht beschleunigt diesen Ausbau des Weines, ist jedoch dafür nicht etwa unentbehrlich; er kann sich auch im Dunkeln vollziehen, geht dann aber freilich langsamer von statten.

Die Entwickelung des Weines beruht allerdings nicht ausschliesslich auf diesen Oxydationsvorgängen. Neben ihnen spielt sich vielmehr noch eine Reihe anderer Umsetzungen ab, die insbesondere für die Herausbildung des Bouquets eine gewisse Bedeutung besitzen, wie z. B. die Entstehung von Estern aus den im Weine nebeneinander vorkommenden Säuren und Alkoholen. Auch fermentative Prozesse fehlen in dieser ganzen Lagerungsperiode nicht und wirken teilweise in derselben Richtung verbessernd auf den Charakter des Weines ein. Erscheint hiedurch auch die Wichtigkeit der Oxydationsvorgänge etwas verringert, so bleibt ihnen immerhin noch ein solches Mass von Bedeutung, dass man den Jungwein unter allen Umständen einer gemässigten Sauerstoffzufuhr zugänglich machen muss. Das geschieht in der Praxis teils mit Hilfe der gelegentlich des Ablassens absorbierten Luft, vor allem aber dadurch, dass man den Wein in ungepichte Fässer einlagert und so der Luft durch die Poren des Fassholzes hindurch Zutritt gestattet. Damit ist aber dem Weine zugleich Gelegenheit geboten, seinerseits durch diese Poren hindurch zu verdun-

Digitized by Google

sten. In der That beobachtet man auch, dass des Weines in einem Fasse immer weniger wird, dass er „schwindet“. Das ursprünglich vollgefüllte Fass ist bereits nach kurzer Zeit nicht mehr voll, und über dem Weine befindet sich dann eine gewisse Menge Luft, die nun schon die Gefahr anderer Oxydationen, des Kahmig- oder Essigstichigwerdens, heraufbeschwört. Um diese zu vermeiden, muss daher von Zeit zu Zeit das Fass mit einem Weine der gleichen Art, wie der darin lagernde, nachgefüllt, es muss spundvoll erhalten werden.

Der Jungwein war nach seinem ersten Abstich, trotz des ansehnlichen Hefegelägers, das er in dem Gärfasse zurückliess, noch merklich trübe, hauptsächlich infolge ihm noch immer beigemischter Hefe und sonstiger Mikroorganismen. Er setzt während seiner Lagerung einen grossen Teil derselben wiederum in Form eines Bodensatzes ab, nachdem er zuvor mit ihrer Hilfe die letzten grösseren oder auch nur sehr kleinen Zuckerreste, die ihm verblieben waren, vergoren hat. Mit der Hefe zugleich scheiden sich infolge der mit dem Ausbau verknüpften Oxydationsvorgänge eine Reihe unlöslich gewordener Bestandteile ab. So kann der Wein nach einiger Zeit, oft schon nach 4 oder 5 Wochen, wesentlich klarer als zuvor, zum zweiten Male in ein anderes — selbstverständlich eingeschwefeltes — Fass übergefüllt werden. Diesem zweiten Abstich folgt im nächsten Herbst ein dritter, ein Jahr darauf ein vierter u. s. f.; kurzum, man trennt durch anfangs häufiger, später alljährlich wiederholte Abstiche den Wein immer vollständiger von den in ihm sich zu Boden setzenden Mikroorganismen und sonstigen Trübungen und erhält so nicht nur ein Produkt von der erwünschten Klarheit, sondern verringert auch ständig die Gefahr des Krankwerdens, indem man mit dem Bodensatz zugleich die mikroskopisch kleinen Krankheitserreger immer mehr und mehr aussondert. Trotzdem darf aber das Einbrennen der Fässer mit Schwefel und das Nachfüllen derselben nach Massgabe der Verdunstung bis zuletzt nicht unterbleiben.

Während dieser ganzen Kellerbehandlung strebt die Entwickelung des Weines einem Höhepunkt zu. Derselbe wird meist nach einigen Jahren erreicht, und zwar bei feineren Produkten im allgemeinen später als bei kleinen Weinen. Der Wein ist jetzt sowohl hinreichend hefefrei, als auch nahezu fertig ausgebaut und wird nunmehr in der Regel auf Flaschen gefüllt. Liesse man ihn noch länger auf Fässern liegen, so würde die fortgesetzte Berührung mit Luft durch die Fasssporen von einem gewissen Zeitpunkt an nicht immer eine weitere Verbesserung, sondern eher wieder eine Verschlechterung

Digitized by Google

des Weines im Gefolge haben. Auch ergeben sich bei sehr langer Fasslagerung eine Reihe von — später noch zu besprechenden — Veränderungen, die den Charakter des Produktes zu einem völlig anderen werden lassen. Bevor man den Wein jedoch auf Flaschen abzieht, ist man meist genötigt, ihm noch die letzten Spuren einer schleierartigen Trübung zu nehmen, die sich trotz wiederholten Abstiches nicht entfernen liess. Man unterwirft ihn zu diesem Zweck der Operation des Klärens oder Schönens [1]).

Die Schönung wird meist so vorgenommen, dass man in dem Wein einen Niederschlag hervorruft, der dann alle Trübungen mit sich zu Boden reisst. Man benutzt dazu Gelatine oder Hausenblase, zuweilen auch Eiweiss. Die Wirkung dieser Substanzen beruht auf ihrer Eigenschaft mit Gerbstoff, der im Rotwein in beträchtlichen Mengen sich findet, aber auch im Weisswein fast niemals vollständig fehlt, unlösliche Verbindungen einzugehen, namentlich bei Gegenwart von Salzen, wie Weinstein, Chlornatrium, Alkaliphosphaten und Sulphaten. Man verwendet auf 1 hl Wein 1,5 bis 3 g Hausenblase, bezw. 5 g Gelatine oder 3 bis 4 g Eiweiss. Die Hausenblase wird in kaltem Wasser, das eventuell wiederholt gewechselt wird, eingeweicht und dann in etwas saurem Wein aufgelöst. Von den anderen genannten Mitteln benutzt man wässerige Lösungen und vermischt im einen wie im anderen Falle diese sogenannte „Schöne" gut mit dem zu klärenden Wein.

Der Niederschlag, auf dessen Bildung die ganze Operation hinarbeitet, entsteht meist ohne weiteres; zuweilen unterstützt man die Fällung noch durch Zugabe von etwas Kochsalz. Nur aus sehr säurearmen Weinen will er sich manchmal nicht abscheiden und es bleibt dann nichts weiter übrig, als ein solches Produkt mit einem sauren zu verschneiden. In sehr seltenen Fällen mag es vorkommen, dass der Gerbstoffgehalt des Weines nicht hinreichend zur Präcipitation der zugesetzten Schöne ist; dann hilft man sich durch die Zugabe kleiner Mengen von Tannin.

Tief eingreifende chemische Veränderungen des Weines sind mit

---

[1]) J. Nessler, Weinlaube **8**, p. 177, 1876; **15**, p. 147, 1883; **16**, p. 133, 1884. B. Hoff, daselbst **8**, p. 150, 1876. E. Mach, daselbst **10**, p. 219, 1878. C. Weigelt, daselbst **10**, p. 445, 1878. L. Weigert, Mitteilungen der Versuchsstation in Klosterneuburg Heft **2**, p. 1—34, 1878; Heft **5**, p. 105, 1888. N. N., Weinlaube **13**, p. 10, 1881. K. Portele, daselbst **15**, p. 361, 1883. W. Fresenius und E. Borgmann, Weinbau und Weinhandel **3**, p. 210, 1886. A. Marescalchi Weinlaube **23**, p. 462, 1891.

Digitized by Google

dieser Art der Schönung nicht verbunden. Alles was man in der Litteratur über Extraktvermehrung oder Vermehrung der Stickstoffsubstanzen liest, bezieht sich auf Laboratoriumsversuche, bei denen das zehn- bis zwanzigfache der in der Praxis wirklich benutzten Substanzmengen, ja teilweise sogar noch mehr, verwendet wurde. Bei der wirklichen Anwendung in der Kellerwirtschaft reduziert sich alles beinahe ausschliesslich auf eine geringfügige Verminderung des Gerbstoffgehaltes. Für diese fand E. Mach beispielsweise folgende Zahlen:

	Gramm Gerbstoff in 100 ccm		
		nach der Schönung	
	vor der Schönung	mit 5 g Hausenblase pro hl	mit 5 g Gelatine pro hl
1877er Teroldigo (Tiroler Rotwein) .	0,1600	0,1480	0,1517
1877er Nosiola (Tiroler Weisswein) .	0,0210	0,0136	0,0155

Je mehr Schönungsmittel einem Weine zugesetzt werden, desto mehr Gerbstoff verliert er; aber selbst durch die stärksten Schönungen vermag man ihm nicht seinen gesamten Gerbstoff zu entziehen. Gerbstoffreiche Weine brauchen mehr Schönungsmittel, um klar zu werden, als gerbstoffarme.

Für schleimreiche Weine sowie für Rotweine, denen man durch Hausenblasenschöne — namentlich durch wiederholte — doch zu viel des für ihren Geschmackscharakter so wichtigen Gerbstoffes zu entziehen fürchtet, hat sich in der letzten Zeit die Anwendung sogenannter Klärerden immer mehr eingebürgert. Das sind erdige Thonvarietäten, die jedoch in ihrer Zusammensetzung meist erheblich vom Kaolin abweichen, und zwar kieselsäurereicher und thonerdeärmer sind, als dieses. Insbesondere die rötlichgrauen, aus Südspanien stammenden Varietäten haben sich unter der Bezeichnung „spanische Erde“ gut eingeführt, während der Versuch, an deren Stelle deutsche und österreichische Vorkommnisse, die übrigens mineralogisch dem Kaolin viel näher stehen, in der Kellereitechnik zu benützen, minder erfolgreich blieb. Nach Schmölder's Erfahrungen, die A. Marescalchi mitteilte, verwendet man für gewöhnliche Weiss- oder Rotweine 50 bis 60 g spanischer Erde pro 1 hl; Sherry und Madeira brauchen 100 bis 150 g, Malaga und Marsala 150 bis 200 g. Die Erde wird in Wasser angerührt; man lässt sie darin absitzen, giesst das über-

Digitized by Google

stehende Wasser ab und wiederholt dieses noch zweimal. Dann wird sie mit der Hand durchgearbeitet und darauf im Weine verteilt. Sie sinkt in demselben ziemlich rasch zu Boden und die klärende Wirkung, die sie hiebei ausübt, beruht ausschliesslich auf einem mechanischen Niederreissen der Trübe. In der oben angegebenen Menge benützt, wirkt gute spanische Erde weder entsäuernd auf den Wein, noch bedingt sie eine merkliche Vermehrung des Mineralstoffgehaltes. Beides tritt jedoch in geringem Umfange ein, wenn man etwa 1 kg auf 1 hl Wein verwendet; und bei Anwendung noch grösserer Menge wird man auch eine Ausfällung von Stickstoffsubstanzen wahrnehmen können. Dagegen wird ein schlechtes Klärpräparat unter Umständen recht erhebliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Weines hervorrufen können. Enthält es Calciumcarbonat in beträchtlichen Mengen, so vermag es merklich zu entsäuern. Das Gleiche gilt von solchem Kaolin, das an Salzsäure sehr deutliche Mengen Kalk und Magnesia abgibt. Ausserdem klären derartige Präparate schlecht, weil sich im einen, wie im anderen Falle unlöslicher weinsaurer Kalk, bezw. weinsaure Magnesia bildet, die beide die Eigenschaft besitzen, lange in der Schwebe zu bleiben, sich also schlecht absetzen.

Die Kellerbehandlung setzt sich sonach aus zweierlei Operationen zusammen: dem wiederholten Abstechen des Weines samt zugehörigem Einschwefeln einerseits und dem Schönen andererseits. Nicht immer sind jedoch diese Massnahmen derart zeitlich getrennt, wie das unsere bisherige Darstellung vielleicht vermuten lässt. Man muss sie vielmehr bei solchen Weinen miteinander vereinigen, welche die Neigung haben, lange trüb zu bleiben und ihr Geläger nicht abzusetzen. In solchen Fällen geht jedem Abstich eine Schönung voraus. Auch in anderen Fällen ist es nötig, bereits vor erfolgter Flaschenreife mit der Schönung vorzugehen. Beispielsweise pflegt man Wein, der im Fass einen langen Transport durchgemacht hat und dadurch stark aufgerüttelt worden ist, nach seiner Ankunft erst einmal zu schönen, ehe man ihn in die weitere Kellerpflege nimmt.

Welches Verfahren man nun auch im einzelnen befolgt, schliesslich wird der Wein auf Flaschen gefüllt und dann in der Regel noch einige Zeit auf Lager genommen. Auch jetzt noch erleidet er einige Veränderungen, die zur völligen Vollendung seines Ausbaus dienen, über deren chemischen Verlauf wir uns aber freilich noch weniger Rechenschaft ablegen können, wie über den Ausbau im Fasse. Endlich ist dann der Wein fertig und kann in die Hände des Konsumenten gegeben werden.

Digitized by Google

Zwei Gruppen chemischer Umänderungen sind es, die sich vollziehen mussten, ehe auf dem beschriebenen Wege aus dem Moste ein fertiger Wein wird. Die erste, tief eingreifende, wird durch die Gärung bedingt; ihr schliessen sich als zweite die eben besprochenen Vorgänge während des Ausbaues an.

Infolge der Gärung verschwindet, wie allgemein bekannt, der Zucker des Mostes vollständig und an seine Stelle treten Alkohol, Kohlensäure und daneben Glycerin und Bernsteinsäure. Pasteur hat die Ausbeute an diesen Hauptprodukten der alkoholischen Gärung festgestellt und dabei gefunden, dass aus 100 Teilen Invertzucker entstehen:

Alkohol	48,56 Teile
Kohlensäure	46,95 „
Glycerin	3,00 „
Bernsteinsäure	0,64 „

Man hat seitdem erkannt, dass die Relation dieser einzelnen Gärungsprodukte nicht so unabänderlich ist, wie das Pasteur angenommen zu haben scheint, insbesondere schwanken die Zahlen je nach der Heferasse, durch welche die Vergärung erfolgte. Diese Schwankungen sind aber meist nur unbedeutend, so dass die obige Aufstellung wenigstens in Beziehung auf Alkohol und Kohlensäure auch vom Standpunkt der heutigen Wissenschaft, wenn nicht als genauer Ausdruck, so doch als ungefährer Massstab des quantitativen Verlaufs der Gärung dienen kann. Dagegen ist die Glycerinproduktion speziell bei der Mostgärung durchweg eine höhere, als die oben angegebene, wie das Pasteur[1]) selbst schon erkannte und wie es auch in dieser Abhandlung noch eingehender besprochen werden wird. An dieser Stelle kommt es nur darauf an, festzustellen, dass bei der Gährung neben der Kohlensäure, die zum allergrössten Teile sofort, im übrigen aber fast vollständig während der Kellerbehandlung entweicht, und neben dem flüchtigen Alkohol sich auch fixe Bestandteile neu bilden. Dabei verläuft dieser ganze Vorgang ohne eine erhebliche Aenderung des Volumens. Zwar verringert sich auf der einen Seite infolge der entweichenden Kohlensäure das absolute Gewicht des gährenden Mostes ganz erheblich, aber andererseits vermindert sich auch das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, weil an Stelle des schweren Zuckers der leichte Alkohol tritt. Beides kompensiert sich fast vollständig, so dass in der That aus 1 hl Most auch 1 hl Wein

[1]) Die Alkoholgärung. Deutsch von V. Griessmayer. Augsburg 1878, p. 97.

Digitized by Google

entsteht. In der Praxis erhält man freilich meist etwa um 10 % weniger[1]), weil bei jedem Abstich etwas Wein auf dem Geläger zurückbleibt und wegen des Abganges durch Verdunstung. Für wissenschaftliche Vergleiche von Most und Wein muss aber natürlich hievon abgesehen und die Zusammensetzung gleicher Volumina beider Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grunde hat es sich auch allgemein eingebürgert, die Analysen nicht in Gewichtsprozenten auszudrücken, sondern den Gehalt von je 100 ccm anzugeben.

Stellt man nun solche Vergleiche an, so tritt sofort die überraschende Thatsache hervor, dass trotz der Neubildung fixer Bestandteile der fertige Wein weniger Extraktstoffe enthält, als der Most an zuckerfreiem Extrakt aufwies. Diese Differenz ist bald kleiner, bald grösser[2]); sie beträgt im Durchschnitt für je 100 ccm etwa 0,8 g. Es verschwindet demnach nicht nur der Zucker des Mostes, sondern auch ein namhafter Anteil der übrigen Bestandteile desselben. Insbesondere wird der Säuregehalt hievon betroffen. Man erkennt leicht, dass trotz der neu entstandenen, nicht unerheblichen Mengen Bernsteinsäure die Acidität nach der Gärung erheblich geringer geworden ist. Das ist zunächst auf die Abscheidung von Weinstein durch den neugebildeten Alkohol zurückzuführen. Wir wissen bereits, dass der Most wesentliche Mengen Weinstein enthält; wie gross diese Mengen jedoch sind, darüber sind im allgemeinen noch nicht viele Untersuchungen angestellt worden, und wir besitzen eigentlich nur über die Pfälzer Moste der Jahrgänge 1891 bis 1894 durch die Arbeiten von Halenke und Möslinger[3]) ein ausreichendes Material. Von Seiten dieser Autoren liegen zahlreiche Bestimmungen der halbgebundenen Weinsäure in diesen Mosten vor. Man kommt der Wahrheit sicherlich sehr nahe, wenn man den ganzen Betrag dieser im Bitartratverhältnis vorhandenen Weinsäure auf Weinstein umrechnet, da zweifellos nur sehr geringe Mengen von anderen sauren weinsauren Salzen vorkommen werden. Danach enthalten diese Moste in der Regel etwa 0,50 bis 0,60 g Weinstein in 100 ccm; die Menge desselben sinkt selten unter 0,38 g und übersteigt kaum 0,76 g; in den extremsten Fällen wurden 0,21 und 1,09 g beobachtet. Das sind fast immer Mengen, die im fertigen Weine nicht mehr gelöst bleiben

---

[1]) O. Sartorius, Der Weinbau in Nassau. S.-A. aus Zeitschr. d. kgl. preuss. statist. Bureaus **11**, 1871, p. 26. N. N., Weinlaube **19**, p. 543, 1887.

[2]) Vergl. die Tabelle auf S. 102.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 631—636, 1892; **33**, p. 660—663, 1894; **34**, p. 263—293, 672—680, 1895.

Digitized by Google

können, da nach E. Mach[1]) z. B. 100 ccm Alkohol von 10,4 Massprozent bei 15° C. nur 0,244 g Weinstein in Lösung zu halten vermögen. Die Gegenwart der übrigen Weinbestandteile ändert dieses Löslichkeitsverhältnis nur unmerklich. Es muss demnach bei fortschreitender Gärung in der Regel ein namhafter Anteil des Weinsteins, der ursprünglich im Moste vorhanden war, ausgeschieden werden, und man findet ihn auch thatsächlich im Weingeläger wieder.

Allein schon Berthelot und Fleurieu[2]) wiesen nach, dass das nicht die einzige Ursache des Säurerückgangs sein könne. Sie fanden z. B. bei zusammengehörigen Proben

	in 100 ccm Most	Wein
Acidität, berechnet als Weinsäure . . .	1,00 g	0,58 g
Gesamtweinsäure	0,70 „	0,45 „

Hier ist also der Verlust an Gesamtacidität viel grösser gewesen, als der an Gesamtweinsäure, geschweige denn, als der an halbgebundener Weinsäure. Wie neuere Versuche[3]) ergaben, ist diese weitere Säureabnahme wesentlich eine Folge der Thätigkeit von Mikroorganismen. Kulisch glaubt sogar, dass es die Hefe direkt sei, die solche Nebenwirkungen hervorrufe, während Müller-Thurgau nichts derartiges beobachten konnte und in der ganzen Erscheinung die Folgen der Thätigkeit von Bakterien sieht. Ob die Säuren dabei in flüchtige Substanzen oder in fixe Extraktbestandteile umgewandelt werden, ist nicht sicher festgestellt, ist vielleicht auch von Fall zu Fall verschieden.

Um ein Bild von der Grösse des Säurerückganges zu gewähren, führe ich einige Beispiele an, die den Veröffentlichungen der deutschen Kommisson für Weinstatistik[4]) speziell nach Analysen von R. und W. Fresenius, sowie von E. Borgmann entnommen sind und sich auf Rheingauer Gewächse derselben Lage aus drei aufeinander folgenden Jahrgängen beziehen. (Siehe Tabelle S. 101.)

Neben der freien Säure sind es noch andere Mostextraktbestandteile, deren Menge teils durch die Alkoholgärung, teils durch sekundäre Vorgänge, die neben ihr einhergehen, vermindert wird. Das gilt

[1]) Weinlaube 11, p. 484, 1879. Vergl. auch J. A. Roelofsen, American chemical journal 16, p. 464, 1894.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 93, p. 15, 1864.

[3]) H. Müller-Thurgau, Bericht über die Verhandl. d. 12. deutsch. Weinbaukongresses. Mainz 1891, p. 46.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 27 ff.

Digitized by Google

	1888		1889		1890	
	Most	Wein	Most	Wein	Most	Wein
	Gramm freie Säure (berechnet als Weinsäure) in 100 ccm					
Wiesbadener Neroberg (Domäne)	1,275	0,74	0,705	0,54	1,285	0,57
Hattenheimer(Domäne Steinberg)	1,500	1,16	0,847	0,56	1,012	0,65
Rüdesheimer Rottland	1,162	0,66	0,832	0,53	0,735	0,52
Rüdesheimer Hinterhaus(Wilgert)	1,275	0,84	0,757	0,55	0,667	0,45
Lorchhäuser . .	1,578	0,98	0,622	—	0,615	—
St. Goarshäuser .	1,275	—	0,900	0,77	0,765	—

namentlich für die Mineralstoffe. Wir haben ja schon von der Abscheidung eines Teiles des Weinsteins durch den neu gebildeten Alkohol gesprochen, und es ist nur selbstverständlich, dass durch diesen Vorgang auch eine Verringerung des Kaligehaltes bedingt wird. Ausserdem wird auch ein Teil des neutralen weinsauren Kalkes in derselben Weise unlöslich, so dass er aus dem Wein auskrystallisiert und in dem Geläger zurückbleibt, und schliesslich wird eine gewisse Menge von Phosphaten für die Vermehrung der Hefe verbraucht und den neu gebildeten Zellen derselben einverleibt. Es existiert leider nur ein sehr geringes Analysenmaterial, das über die Quantität dieser Abscheidungen einen Ueberblick gestattet. Ich führe im folgenden einige Zahlen aus den für die deutsche Weinstatistik ausgeführten Untersuchungen Würzburger Weine von L. Medicus[1]) an. In die Tabelle sind auch die Werte für den Gehalt an zuckerfreiem Extrakt und an Säure mit aufgenommen. Die Weine wurden nach dem ersten Abstich untersucht.

Diese Zahlen beweisen, dass der Phosphorsäurekonsum durch die Hefe kein namhafter sein kann, ja dass er zuweilen geradezu unmerklich bleibt. Um so grösser ist dagegen das Bedürfnis nach organischen Nährstoffen, insbesondere nach Stickstoffsubstanzen, die von der Hefe zum Aufbau ihres protoplasmatischen Zellinhaltes verbraucht und demzufolge dem Most entzogen werden[2]). L. Weigert stellte die

[1]) Bericht über die 8. Versamml. der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angew. Chemie. Berlin 1889, p. 58. Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, p. 790, 1888; **28**, p. 564, 1889; **33**, p. 686, 1894; **34**, p. 700, 1895. (Die 1887er Extrakte umgerechnet.)

[2]) E. Mach und K. Portele, Landwirtschaftliche Versuchsstationen **36**, p. 384, 1887. L. Weigert, Mitteilungen d. Versuchsstation in Klosterneuburg, Heft **5**, p. 120, 1888. C. Amthor, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, p. 29.

Digitized by Google

	Zuckerfreies Extrakt		Freie Säure berechnet als Weinsäure		Mineralstoffe		Phosphorsäure	
	Most	Wein	Most	Wein	Most	Wein	Most	Wein
	Gramm in 100 ccm							
1887er Lindlesberg.	4,35	2,61	0,876	0,774	—	0,16	0,0429	0,0350
1887er Stein . . .	4,84	2,50	0,876	0,752	—	0,14	0,0540	0,0382
1887er Randersacker	4,82	2,02	0,723	0,668	—	0,14	0,0368	0,0308
1887er Schalksberg	4,34	2,52	0,899	0,796	—	0,16	0,0497	0,0466
1893er Stein (Bürgerspital) . . .	3,21	2,99	0,60	0,41	0,430	0,248	0,031	0,0318
1893er Stein (Juliusspital)	4,55	4,92	0,66	0,615	0,490	0,30	0,0407	0,0405
1893er Schalksberg (Juliusspital) . .	3,47	3,15	0,73	0,60	0,356	0,168	0,032	0,033
1894er Stein (Bürgerspital) . . .	3,53	3,11	1,17	0,63	0,381	0,204	0,0336	0,0312
1894er Stein (Juliusspital)	4,64	3,88	1,16	0,945	0,349	0,236	0,0346	0,0328
1894er Schalksberg (Juliusspital) . .	3,91	2,98	0,97	0,84	0,284	0,183	0,0353	0,0305
1894er Leisten (Hofkeller)	3,56	2,47	1,12	0,60	0,338	0,190	0,0325	0,0282

Resultate von 41 Gärversuchen mit Bezug hierauf zusammen und fand, dass die Hefe zwischen 7,9 und 60,8 % des ursprünglichen Moststickstoffs für sich verbrauchte; in der Regel sind es 30 bis 50 %. Etwas höhere Zahlen, nämlich 70 bis 82 %, fanden Mach und Portele bei Mostvergärungen, die sie im Laboratoriummassstabe ausführten. Insbesondere ist es der Ammoniakstickstoff des Mostes, den die Hefe bei der Gärung fast vollständig verbraucht. Amthor vergor einen sterilisierten Most, der 0,1056 g Gesamtstickstoff und 0,03208 g Ammoniak in 100 ccm enthielt, mit rein gezüchteter Hefe. Es wurden verbraucht: 56,2 % des Gesamtstickstoffs, bezw. 76,5 % des Ammoniakstickstoffs.

Neben den vorstehend geschilderten vollziehen sich noch eine ganze Anzahl anderer Prozesse, teils als direkte, teils als indirekte Folgen der Gärung. Sie äussern sich hauptsächlich in der Bildung von trüben Ausscheidungen oder schleimigen Absätzen, die dann mit dem Weinstein etc. und den organisierten Hefesedimenten zusammen das schon mehrfach genannte Geläger oder den Trub bilden. Mit diesem werden sie natürlich auch durch die wiederholten Abstiche von dem Wein getrennt. Die Natur dieser Ausscheidungen und die Art ihrer Bildung ist völlig unbekannt. Eine Anzahl noch anderer

Digitized by Google

Begleiterscheinungen der Weingärung werden wir später gelegentlich unserer Besprechung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Weines kennen lernen. Soviel ersehen wir aber schon an dieser Stelle, dass die chemische Zusammensetzung des Mostes, und somit indirekt auch der Reifezustand der Trauben, einen namhaften Einfluss auf den chemischen Charakter des Weines ausüben muss.

Der Most reifer Trauben ist zuckerreich und säurearm, er liefert also einen alkoholreichen und milden Wein. Zugleich enthält ein solcher Wein, entsprechend der grösseren vergorenen Zuckermenge, viel Glycerin und das gibt ihm im Verein mit den anderen Extraktstoffen Körper und Fülle, beides Eigenschaften, die ihm zum Gewinn gereichen. Andererseits entsteht aus dem zuckerarmen, sauren Most der unreifen Trauben ein alkoholarmer, glycerinarmer und saurer Wein, der schwach und leer schmeckt.

Eine unvollkommene Traubenreife bedeutet also immer einen schlechten Jahrgang Wein und solche schlechten Jahrgänge sind leider in Deutschland keine Seltenheit. Nach den Zusammenstellungen von O. Sartorius[1]) haben wir in den 200 Jahren von 1670 bis 1869 im Rheingau 113 Fehljahre, 60 gute Jahre und 27 Hauptjahre gehabt. Unter den Fehljahren waren noch 47, deren Ernten als mittelmässig bezeichnet werden können; die übrigen 66 dagegen lieferten nur sauren, schlechten Wein. In unserem hervorragendsten Weinbaugebiet ist also jedes dritte Jahr im zweihundertjährigen Durchschnitt ein schlechtes Weinjahr. An dieser Thatsache haben auch die bedeutenden Verbesserungen, welche der Weinbau in den letzten Dezennien erfuhr, nichts ändern können, wie Sartorius gleichfalls zahlenmässig nachweist. Ganz entsprechend sind die Verhältnisse in fast sämtlichen übrigen Weinbaugebieten Mitteleuropas.

Geben nun die guten Lagen in einer grossen Zahl von Jahren ein Produkt, dem man kein anderes Prädikat verleihen kann, als „sauer und schlecht", wie sieht es dann erst mit den Erzeugnissen der geringeren Lagen aus, deren Menge doch jene der guten um ein Vielfaches übertrifft! Was in den meisten dieser Gelände in schlechten Jahrgängen geherbstet wird, gibt nach der Vergärung ein Getränk, das auf den Namen Wein kaum noch Anspruch haben dürfte und zweckmässig nur als Material zur Essigfabrikation dienen kann.

Diese Umstände haben seit den ältesten Zeiten dem mensch-

[1]) Der Weinbau in Nassau. S.-A. aus Zeitschr. d. kgl. preuss. statist. Bureaus 11, 1871.

Digitized by Google

lichen Scharfsinn als Ansporn gedient, Mittel und Wege ausfindig zu machen, mit deren Hilfe aus unreifen Trauben doch noch geniessbarer Wein hergestellt werden kann. Aus diesen Bemühungen sind eine Reihe von Verfahren erwachsen, die man mit dem gemeinschaftlichen Namen der rationellen Weinverbesserung bezeichnet. Seit ihrem Bekanntwerden vielfach umstritten, früher öffentlich geschmäht und als „Schmiererei" verdächtigt, dabei aber immer heimlich in grossem Umfange angewandt, haben sich diese Verfahren endlich die Anerkennung ihrer nationalökonomischen Notwendigkeit errungen, die schliesslich in der amtlichen Begründung des deutschen Weingesetzes vom 20. April 1892 mit den Worten ausgesprochen ist: „Dass es in Deutschland, wo die ungünstigen Weinjahre der Zahl nach bedeutend überwiegen, ein wirtschaftlicher Fehler sein würde, eine solche Verbesserung saurer Weine zu verbieten, wird jetzt wohl von keiner Seite mehr bezweifelt."

Das bekannteste und gerade in Deutschland meist angewendete Verfahren ist das Gallisieren[1]), so genannt nach seinem Erfinder Ludwig Gall. Der saure Most wird mit so viel Wasser versetzt, dass der Säuregehalt der erhaltenen Flüssigkeit nicht höher ist, als derjenige eines Mostes von normaler Beschaffenheit. Hiedurch wird aber infolge der Verdünnung der Zuckergehalt, der bei sauren Mosten schon von Hause aus niedrig zu sein pflegt, zu weit herabgedrückt und es muss deshalb noch eine entsprechende Menge Zucker hinzugefügt werden. So gelingt es, die Zusammensetzung eines jeden sauren Mostes durch Verschnitt mit Wasser und durch Zusatz von Zucker, oder besser noch gleich durch Vermischen mit wässeriger Zuckerlösung wenigstens in gewisser Beziehung derjenigen eines Normaltypus gleichzumachen. Ein solcher Normalmost soll nach Gall 24 Gewichtsprozente Zucker und 0,6 Gewichtsprozente freie Säure enthalten.

Man erkennt leicht, dass man aus gallisierten Mosten Weine

[1]) F. Mohr, Der Weinbau und die Weinbereitungskunde. Braunschweig 1865, p. 103—114. L. Rösler, Annalen der Oenologie **1**, p. 96—111, 253—286, 1870. C. Neubauer, Ueber die Chemie des Weines. Wiesbaden 1870, p. 66. Derselbe, Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege **11**, p. 7—27, 1879. G. Reiffel, Die Weinfrage, ihre Verwirrung und Vorschläge zu deren Lösung. Kaiserslautern 1888. F. Kalle, Gegenwart **33**, p. 241, 1888. R. Kayser, Chemiker-Zeitung **14**, p. 1201, 1890. Niederschrift über die zu Wiesbaden gepflogenen Verhandlungen betr. die gesetzliche Regelung des Verkehrs mit Wein. Wiesbaden 1891.

Digitized by Google

erhalten wird, die einen normalen Gehalt an Alkohol, Glycerin und freier Säure aufweisen und sich dadurch vorteilhaft von den leichten, sauren und leer schmeckenden Produkten unterscheiden müssen, die der betreffende Naturmost bei seiner direkten Vergärung geliefert hätte. Statt eines ungeniessbaren Getränkes erhält man einen recht trinkbaren Wein. Es kann demnach nicht geleugnet werden, dass das Gallisieren eine wirkliche Verbesserung des Weines bewirkt, die sich allerdings nur auf die schon genannten Punkte beschränkt. Denn dem Mangel an Aroma gebenden Bestandteilen, der die Moste unreifer Trauben meist kennzeichnet, kann durch Gallisieren natürlich nicht abgeholfen werden; durch die Verdünnung wird der Wein sogar noch ärmer an diesen Stoffen. Und in gleicher Weise bewirkt die Verdünnung auch eine Verminderung derjenigen Extraktivstoffe des Weines, die nicht — wie das Glycerin — erst durch die Gärung entstehen, sondern von der Traube abstammen. Deshalb wird das Gallisieren immer nur ein Notbehelf zur Verbesserung der Moste schlechter Jahre und geringer Lagen bleiben und der intelligente Winzer wird sich nicht verführen lassen, etwa auch seine guten Moste mit Zuckerwasser zu verschneiden. Er würde dann zwar mehr Wein produzieren, aber schlechteren.

Wir haben hiermit den Gesichtspunkt gestreift, der für die juristische und wirtschaftliche Beurteilung des Gallisierens lange Zeit der ausschliesslich massgebende gewesen ist. 1 hl Most liefert 1 hl Wein; gallisiert man den Most jedoch, so kann man mit Leichtigkeit 2, ja unter Umständen 3 und mehr Hektoliter Wein daraus bereiten, wenn man nur gehörig Zuckerwasser zusetzt. Freilich wird er im letzteren Falle sehr dünn sein. Mit dem Gallisieren ist also immer eine sehr erhebliche Weinvermehrung verknüpft, und aus diesem Grunde hat man es lange Zeit auch in Winzerkreisen perhorresziert. Seitdem man sich von der Notwendigkeit überzeugt hat, dasselbe zu gestatten, war man bemüht, diese Weinvermehrung wenigstens innerhalb gewisser Grenzen zu halten. Man hat deshalb anfangs den Wasserzusatz in der Weise einschränken wollen, dass man erklärt hat, auf ein Gewichtsteil Zucker dürften nicht mehr als zwei Gewichtsteile Wasser zugesetzt werden. Später hat man an dessen Stelle den Vorschlag gesetzt, dass als äusserste Grenze ein Zusatz von 60 Raumteilen Wasser zu 100 Raumteilen Most gestattet sein solle.

Es ist davon abgesehen worden, die Frage im Sinne eines dieser beiden Vorschläge oder eines ähnlichen zu regeln, da es unmöglich wäre, eine wirksame Kontrolle nach den angegebenen Gesichtspunkten

Digitized by Google

durchzuführen. Das jetzt giltige deutsche Weingesetz vom 20. April 1892[1]), welches von der Anschauung ausgeht, dass innerhalb gewisser Grenzen gallisierter Wein als unverfälscht gelten soll und unter den für Wein üblichen Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden darf, löst die Aufgabe deshalb in anderer Weise. Es setzt in § 3 fest, dass durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter die Grenzen herabgesetzt werden darf, welche bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebietes in der Regel beobachtet werden, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll. Diese allgemein gehaltene Vorschrift ist später durch einen Bundesratsbeschluss vom 29. April 1892 näher interpretiert worden. Derselbe bestimmt, dass die folgenden Werte bei gallisierten Weinen nicht unterschritten werden dürfen, sofern sie ihrer Benennung nach einem inländischen Weingebiet entsprechen sollen:

Extraktstoffe[2])	1,5	g in 100 ccm
Extraktstoffe minus nichtflüchtige Säuren .	1,1	„ „ „
Extraktstoffe minus freie Säuren	1,0	„ „ „
Mineralbestandteile	0,14	„ „ „

In der That entsprechen diese Werte mit wenigen — später zu besprechenden — Ausnahmen dem Minimum, das bei deutschen Naturweinen beobachtet worden ist, und sie haben sich deshalb im allgemeinen auch als ausreichend erwiesen, den Verkehr mit gallisierten Weinen in vernünftigen Grenzen zu halten. Nur muss dem ziemlich verbreiteten Irrtum entgegengetreten werden, als genüge die analytische Bestimmung jener Werte, um festzustellen, ob ein etwa vorliegendes Getränk als Wein im Sinne des Weingesetzes in den Handel gebracht werden dürfe. Die Grenzwerte können dem entgegen im Sinne des Gesetzgebers nur zur Entscheidung der Frage herangezogen werden, ob durch das Gallisieren keine zu weitgehende Verdünnung vorgenommen wurde, und es muss der Chemiker deshalb immer erst auf Grund eingehender Analyse die Vorfrage beantworten, ob das betreffende Getränk überhaupt auf den Namen Wein Anspruch hat[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, A. V. u. E. p. 23, 1892.

[2]) Bei unvollständig ausgegorenen Weinen, d. h. solchen, die mehr als 0,1 g Zucker (einschl. sonstiger Fehlingsche Lösung reduzierender Stoffe) in 100 ccm enthalten, sind die „Extraktstoffe" im Sinne dieses Bundesratsbeschlusses gleich zu setzen: Gesamtextakt — Zucker + 0,1.

[3]) Vergl. Weinstatistik-Kommission, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 608, 1892; **36**, p. 416, 1897; Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 285, 1896. J. Nessler, Chemiker-Zeitung **17**, p. 577, 1893.

Digitized by Google

In den 60er und 70er Jahren benützte man zum Gallisieren hauptsächlich den aus Kartoffelstärke hergestellten Stärkezucker. Nach dem Bericht der Kölner Handelskammer sind beispielsweise im Herbst 1873 80000 Zentner von solcher Ware per Dampfer von Coblenz die Mosel hinauf verfrachtet worden, ungerechnet die weiteren Quantitäten, die zu Kahn und Schiff moselaufwärts gekommen sein dürften. Diese ordinären Kartoffelzucker, die in so enormen Quantitäten zur Weinverbesserung gebraucht wurden, entsprachen aber durchaus nicht den Anforderungen, welche man an ein Präparat zu stellen hat, das diesem Zwecke dienen soll. C. Neubauer[1]) untersuchte 13 verschiedene Handelssorten dieses Materials und fand darin nicht nur 0,16 bis 0,42% Asche, sondern vor allem auch 13,32 bis 23,59% (im Mittel 20,88%) unvergärbare Substanzen. Dieselben sind, wie neuere Forschungen lehrten, zum allergrössten Teil Kohlehydrate aus der Gruppe des Dextrins und der Isomaltose. Gallisiert man Most mit solchem Stärkezucker, so bleiben diese Verbindungen unvergoren im Wein zurück. Man hat sie früher für gesundheitschädlich gehalten oder ist wenigstens der Meinung gewesen, dass bei ihrer Gegenwart fuselölartige Nebenprodukte der Gärung entstehen, die ihrerseits beim Genuss zu Gesundheitstörungen führen. Diese Behauptungen gelten jedoch heute für widerlegt[2]). Dennoch muss man die Verwendung solch unreiner Produkte für unzulässig erklären, weil durch dieselben Stoffe in den Wein hineingebracht werden, die nicht hineingehören, und weil ihre Anwendung eine Extraktvermehrung hervorruft und damit eine Gallisierung über die gesetzlich zulässigen Grenzen hinaus verschleiert[3]). Deshalb bestimmt das Weingesetz auch, dass der zur rationellen Weinverbesserung benutzte Stärkezucker „technisch rein" sein müsse. Eine nähere Definition dieses Begriffes ist nicht gegeben. Ein an sich recht gutes Präparat, das man in letzter Zeit in Deutschland unter der Bezeichnung „Dextrosezucker" in den Handel zu bringen suchte, entspricht nach der Anschauung kompetenter Fachmänner[4]) noch nicht den notwendigen Anforderungen.

[1]) Annalen der Oenologie **5**, p. 190—203, 1876. Vergl. auch C. Schmitt und J. Rosenhek, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, p. 2464, 1884.

[2]) A. Schmitz, Beiträge zur diätetischen Beurteilung des gallisierten Weins. Dissert. Köln 1878. J. Nessler, Weinbau **6**, p. 163, 1880. J. v. Mering, Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege **14**, p. 325, 1882. A. Schmitz, daselbst **14**, p. 481, 1882. C. Schmitt und A. Cobenzl, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, p. 1015, 1884.

[3]) Vergl. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, p. 50—56, 1896.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 285, 1896; auch Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, p. 415, 1897.

Digitized by Google

Die Verwendung des Stärkezuckers in der Weinbereitung hat deshalb zur Zeit in Deutschland fast vollständig wieder aufgehört. Während im Jahre 1878 Neubauer von 700 Weinen, die er untersucht hatte, 24% derselben als mit unreinem Stärkezucker gallisiert erkannte, begegnet man heute nur mehr höchst selten solchen Produkten. Das ist zweifellos ein Erfolg der analytischen Chemie, die uns auf Grund der vortrefflichen Arbeiten von Neubauer[1]) die Hilfsmittel in die Hand gab, die Verwendung schlechten Stärkezuckers mit Sicherheit zu erkennen.

Zum Zuckern des Mostes benutzt man jetzt sowohl Rübenzuckerraffinade als auch Kolonialzucker (sogenannten ägyptischen Zucker) und daneben in grossen Mengen auch Invertzuckersirup. Namentlich das letztere Produkt hat seit einiger Zeit in den Kreisen der Weinproduzenten willige Aufnahme gefunden. Es stellt eine sehr reine, schwach gelbliche, 75%ige Auflösung dar und enthält neben stark vorwaltenden Mengen Invertzucker meist noch geringe Mengen Rohrzucker, die sich der Inversion entzogen haben. Auch für alle diese Zuckerarten bestimmt das Weingesetz, dass sie „technisch rein" seien.

Die Gefahr, dass der Extraktgehalt übermässig gallisierten Weines durch Zusatz geeigneter Stoffe nachträglich wieder erhöht wird, ist dadurch eingeschränkt, dass im § 4 des Weingesetzes derartige Manipulationen als Verfälschung bezeichnet werden, wenn sie nicht ausdrücklich deklariert sind.

Ein älteres, jedoch weniger benütztes Verfahren der Weinverbesserung ist von Chaptal angegeben und führt nach ihm den Namen Chaptalisieren[2]). Bei demselben wird jede Vermehrung des Weines vermieden. Man entzieht dem Most seinen Säureüberschuss durch partielle Neutralisation mit Marmorpulver und hilft seiner Zuckerarmut durch Zusatz von Zucker (jedoch ohne Wasser) nach. Das Verfahren hat den Nachteil, dass bei seiner Anwendung fremde Substanzen dauernd dem Weine einverleibt und andere, charakteristische Bestandteile ihm entzogen werden. Es ist zunächst die freie Weinsäure, die abgeschieden wird, indem sie mit dem kohlensauren Kalk

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, p. 188—220, 1876; **16**, p. 201—216, 1877; **17**, 321—329, 1878. Vergl. auch J. Nessler und M. Barth, daselbst **21**, p. 53—58, 1882. L. Grünhut, daselbst **36**, p. 168—176, 1897.

[2]) L. Moschini und F. Sestini, Annalen der Oenologie **3**, p. 439, 1873. J. Nessler, Weinbau **5**, p. 105, 1879. E. Mach, Weinlaube **11**, p. 531, 1879. R. Kayser, Repert. d. analyt. Chemie **2**, p. 2, 52, 1882. C. Amthor, daselbst **5**, p. 19. 1885.

Digitized by Google

sich zu unlöslichem weinsauren Kalk umsetzt. Der Weinstein dagegen liefert neben dem letzteren Salze noch lösliches neutrales weinsaures Kali im Sinne der Gleichung

$$2\,\begin{matrix}CH(.OH)COOH\\ |\\ CH(OH).COOK\end{matrix} + CaCO_3 = \begin{matrix}CH(OH).COO\\ |\\ CH(OH).COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix}CH(OH).COOK\\ |\\ CH(OH).COOK\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Das neugebildete neutrale Kaliumtartrat erfährt aber sofort weitere Umsetzungen. Gleichzeitig mit ihm ist aus der freien Aepfelsäure des Mostes und dem zugesetzten kohlensauren Kalk löslicher äpfelsaurer Kalk entstanden und mit diesem zersetzt es sich wechselseitig. Dabei fällt wieder weinsaurer Kalk unlöslich aus und neutrales äpfelsaures Kali bleibt in Lösung. Auf diese Weise wird die ganze Weinsäure des Mostes bis auf einen geringen Rest, welcher der minimalen Löslichkeit des Calciumtartrats entspricht, abgeschieden und das ganze Kali desselben ist an Aepfelsäure gebunden. War mehr kohlensaurer Kalk zugesetzt, als die Weinsäure zur vollständigen Ausfällung bedurfte, so wird der Ueberschuss sich in Form von äpfelsaurem Kalk im Moste finden.

Ein chaptalisierter Most muss also einen Wein liefern, der nahezu völlig frei von Weinsäureverbindungen, oder doch — bei Verwendung geringerer Mengen des Entsäuerungsmittels — wenigstens sehr arm daran ist. Ferner werden solche Weine wesentlich mineralstoffreicher sein, als andere. Das bezieht sich namentlich auf den Kaligehalt. Bei der Vergärung von Naturmosten wird ein namhafter Anteil des Kalis als Weinstein ausgefällt; hier ist alles Kali als äpfelsaures Salz vorhanden und bleibt als solches dem Weine erhalten. Ist die Entsäuerung bis zur dauernden Bildung von äpfelsaurem Kalk vorgeschritten, so wird auch der Kalkgehalt des Weines erhöht.

Zur näheren Illustration aller dieser Verhältnisse teile ich im folgenden die Resultate dreier Versuche von R. Kayser mit, bei denen der betreffende Most jedesmal sowohl im Naturzustande, als auch nach erfolgter Entsäuerung vergoren wurde (s. Tabelle S. 110).

In derselben Weise wie den Most entsäuert man zuweilen auch fertige Weine. Natürlich spielen sich auch hier dieselben Umsetzungen ab, also: Ausfällung der Weinsäure als Kalksalz und Bindung des Kalis an Aepfelsäure.

Im Lichte der vorhergehenden Betrachtungen erscheint das Chaptalisieren, sowie das Entsäuern des Weines mit Hilfe von Calciumcarbonat durchaus nicht als eine einwandsfreie Operation. Sie beeinflusst namentlich dann, wenn es bis zur dauernden Bildung von

Digitized by Google

	I.			II.			III.	
	Most	Wein aus Natur-most	Wein aus chaptalisiertem Most (5 g $CaCO_3$ pro 1 l)	Most	Wein aus Natur-most	Wein aus chaptalisiertem Most (1 g $CaCO_3$ pro 1 l)	Most	Wein aus chaptalisiertem Most (2,0 g $CaCO_3$ pro 1 l)
	Gramm in 100 ccm							
Freie Säuren, ber. als Weinsäure . . .	1,365	1,275	0,660	0,865	0,810	0,600	1,20	0,600
Gesamtweinsäure . .	0,501	0,343	0,014	0,254	0,192	0,090	0,435	0,010
Mineralstoffe . . .	0,33	0,26	0,28	0,350	0,22	0,28	0,26	0,22
Kali	0,156	0,117	0,134	0,158	0,113	0,154	0,170	0,168
Kalk	0,012	0,009	0,027	0,014	0,010	0,003	0,013	0,006

äpfelsaurem Kalk gekommen ist, den Geschmackscharakter des Weines deutlich in unangenehmer Weise. Dennoch hat man sich bei Erlass des deutschen Weingesetzes entschlossen, das Verfahren für zulässig zu erklären; nur hat man in § 3 die Einschränkung gemacht, dass dabei „reiner gefällter kohlensaurer Kalk" benützt werden müsse, weil man gefunden hat, dass das natürliche Calciumcarbonat (Kalkstein, Kalkspat, Marmor, Kreide) selten frei von Verunreinigungen, namentlich bituminöser Natur, ist. Nach den im kaiserlichen Gesundheitsamte bearbeiteten technischen Erläuterungen zum Weingesetz soll das Verfahren nur bei fertigen Weinen in Anwendung gebracht werden; von seiner Benützung für Moste, also von einem eigentlichen Chaptalisieren, wird dagegen dringend abgeraten. Weiter wird empfohlen, nicht mehr als 150 g kohlensauren Kalk auf 1 hl Wein zuzusetzen.

In früherer Zeit ist auch das kohlensaure Kali, sowie das neutrale weinsaure Kali zum Entsäuern des Weines verwendet worden. Bei beiden Methoden wird der Gehalt des Weines an Kali sehr bedeutend erhöht, so dass man sie im Weingesetz mit Recht nicht in die Reihe der zulässigen Verfahren aufgenommen hat. Ich führe als Beispiel das Ergebnis eines Versuches von E. Borgmann[1]) an, bei dem zu 50 ccm Wein 0,80 g neutrales weinsaures Kali zugesetzt wurden. Der Wein enthielt in 100 ccm

	vor dem Entsäuern	nach dem Entsäuern
Freie Säuren, ber. als Weinsäure .	1,192 g	0,76 g
Mineralstoffe	0,24 „	0,922 „

[1]) Weinlaube **15**, p. 525, 1883.

Digitized by Google

Das Bestreben, den Weinbau wirtschaftlich möglichst gewinnbringend zu machen, blieb nicht bei der erfolgreichen Verbesserung saurer Moste stehen, sondern führte auch zu Versuchen in anderer Richtung, die bezweckten, aus einer Traubenernte von gegebener Grösse mehr Wein herzustellen, als das nach dem normalen Kelterverfahren üblich war. Es ist in der That gelungen, aus den Rückständen dieser üblichen Weinbereitung, aus den Trestern einerseits und aus dem Hefegeläger andererseits, neue Mengen eines Getränkes zu gewinnen, das in vielen Beziehungen Aehnlichkeit mit geringen Traubenweinen hat. Der § 4 des deutschen Weingesetzes setzt derartige Produkte in einen scharf ausgesprochenen Gegensatz zu denjenigen, die nach den beschriebenen Verfahren der rationellen Weinverbesserung gewonnen wurden. Er bestimmt, dass sie nur unter einer Bezeichnung in den Handel gebracht werden dürfen, die — wie Tresterwein, Hefewein — ihre Beschaffenheit erkennbar macht. Das Gleiche gilt für Mischungen solcher Produkte mit reinem Naturwein [1]). Die österreichische Gesetzgebung vereinigt dem gegenüber diese Getränke mit den gallisierten Weinen zu einer Klasse, die sie als „weinartige Erzeugnisse oder Halbweine" dem Naturwein gegenüberstellt.

Am meisten verbreitet ist die Benutzung der Trester zur Herstellung solcher Produkte. Es ist schon im Verlaufe unserer früheren Betrachtungen davon die Rede gewesen, dass es unmöglich sei, beim Keltern die gesamte Menge des Traubensaftes von den Trestern abzupressen [2]). Eine nicht unbedeutende Quantität Mostbestandteile bleibt also in ihnen zurück, und auf ihrer Ausnützung beruhen die verschiedenen Verfahren der Tresterweinbereitung [3]).

Zunächst erscheint es als das Einfachste, dass man zu diesem Zweck die abgepressten Trester mit einer bestimmten Menge Wasser

---

[1]) Keine gesetzliche Bestimmung wird vielleicht häufiger übertreten, als diese. Es werden in Deutschland grosse Mengen solcher Produkte bereitet, die zu einem namhaften Teil in geeigneter Mischung mit Naturwein oder sogar mit übermässig gallisiertem, d. h. bis über die gesetzlich zulässigen Grenzen hinaus verdünntem Wein, ohne kennzeichnende Benennung in den Handel gebracht werden. Das rührt mit daher, dass wir zur Zeit noch nicht unter allen Umständen durch chemische Analyse den sicheren Nachweis einer derartigen Verfälschung führen können.

[2]) Vergl. p. 78.

[3]) A. Pétiot, Dinglers polytechnisches Journal **147**, p. 61—67, 1858. C. Weigelt, daselbst **230**, p. 489—495, 1878. L. Weigert, Mitteilungen der Versuchsstation in Klosterneuburg, Heft **5**, Tab. 35, 1888. E. Spaeth und J. Thiel, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1896, p. 721—727.

Digitized by Google

anrührt („maischt") und dann aufs neue abkeltert. Man gewinnt so jedoch eine Flüssigkeit, welche die Mostbestandteile nur in sehr starker Verdünnung enthält. So fand ich beispielsweise bei der Analyse eines Trestermostes, der im Herbst 1895 in dieser Weise in Nierstein gewonnen war, folgende Zahlen:

Mostgewicht	32° Oechsle
Trockensubstanz, nach Halenke u. Möslinger .	8,43 g in 100 ccm
Zucker, berechnet als Invertzucker	6,95 „ „ „
Nichtzucker	1,48 „ „ „
Freie Säuren, berechnet als Weinsäure	0,259 „ „ „

Derartige Moste können bei der Vergärung natürlich nur sehr dünne, extraktarme, säurearme, glycerinarme und alkoholarme Getränke liefern. Sie geben den sogenannten Lauer oder Nachwein, der vielleicht unmittelbar nach der Hauptgärung, solange ihm die Kohlensäure noch einen prickelnden Beigeschmack verleiht, als erfrischender Haustrunk dienen, der aber niemals als Handelswein Bedeutung erlangen kann. Sollen Produkte bereitet werden, die etwas höheren Ansprüchen genügen, so muss man durch Zuckerzusatz für die Erreichung eines höheren Alkoholgehaltes sorgen und muss das Verfahren so leiten, dass die Extraktstoffe vollständiger durch die Flüssigkeit ausgelaugt werden können, als es in der oben beschriebenen Weise geschieht. Die Trester werden deshalb, statt mit Wasser, mit einer Zuckerlösung — beispielsweise einer 18%igen — gemaischt; auch wird nicht sofort abgekeltert, sondern man lässt die Maische wie bei der Rotweinbereitung über den Trestern angären und zieht erst nach mehreren Tagen ab.

Diese Methode der Tresterweinbereitung wurde zuerst von dem Weingutsbesitzer Abel Pétiot zu Chamirey in der Côte d'or angewendet und wird nach ihm Pétiotisieren genannt. Sie hat namentlich für die Herstellung der billigen französischen Rotweine eine grosse Bedeutung gewonnen. Pétiot lehrte auch, dass nach seinem Verfahren dieselben Trester wiederholt in der gleichen Weise mit Zuckerwasser behandelt werden können; er selbst zog bereits bei seinen ersten Versuchen nach dem Keltermost noch viermal nacheinander ein gleiches Quantum Tresterwein ab. Er bereitete so aus einem Quantum schwarzer Pineau-Trauben, die nach dem gewöhnlichen Verfahren 60 hl Wein gegeben hätten, 285 hl, also beinahe das Fünffache; später hat er sogar bei einigen Kufen den Zusatz von Zuckerwasser acht- bis neunmal erneuert.

Bei so häufig wiederholten Aufgüssen werden die letzten Abzüge

Digitized by Google

natürlich auch nach Pétiots Verfahren so dünn ausfallen, dass sie unter heutigen Verhältnissen nicht vom Weinhandel aufgenommen werden können. Wenn also auch gegenwärtig noch recht erhebliche Mengen von Tresterweinen nach dieser Methode bereitet werden, so ist jedenfalls mit Rücksicht auf die Anzahl der Abzüge eine wesentliche Beschränkung gegen früher eingetreten.

Das Weingeläger wird in zweifacher Weise zur Herstellung von Nachweinen benutzt. Es besteht im wesentlichen aus den abgesetzten Hefezellen, sonstigen Trübungen und dem ausgeschiedenen Weinstein und ist immer vermischt mit einem gewissen Quantum Wein, das beim Ablassen zurückgelassen wird, weil es sonst den abgezogenen Wein aufs neue trüben würde. 1 hl Wein hat etwa 5 bis 7½ l derartiges Geläger. Presst man diese Weinrückstände von der Hefe ab, so erhält man den sogenannten Presswein oder Gelägerwein [1]), ein Getränk von kratzendem, unangenehm fuseligem Geschmack, das man wohl nur in den einfachsten Landschenken antrifft.

Ein zweiter Weg zur Verwendung der Hefe besteht darin, dass man sie mit Zuckerwasser versetzt und dieses vergären lässt. Man erhält so die sogenannten Hefeweine, dünne, leer schmeckende Getränke, die zwar manchmal hinreichende Säure besitzen, weil sie Gelegenheit hatten, Weinstein aus dem Geläger aufzunehmen, die aber an sonstigen Extraktstoffen arm sind. Nach einer Angabe von Nessler [2]) soll diesem Mangel durch nachträgliche Zugabe von Tannin und auch von Weinsäure abgeholfen werden. Dem gegenüber will ich hervorheben, dass ich Gelegenheit hatte, einen Hefewein zu untersuchen, der im grossen Betriebe ausschliesslich durch Vermischen von je 100 l Wasser von 25° mit 10 kg Rübenzucker und 5 kg Hefe bereitet war, s. o. Auch L. Weigert teilt die Analyse eines solchen Produktes mit, das erhalten wurde, indem 160 g Weinhefe und 160 g Zucker mit 960 g Wasser 3 Monate liegen blieben.

Auf diejenigen Punkte, in denen sich Tresterweine und Hefeweine von den Naturweinen unterscheiden, kommen wir später noch zu sprechen.

Geht man in der Stufenfolge vom Naturwein zum rationell verbesserten Wein, und von da zum Nachwein noch eine Stufe weiter,

---

[1]) C. Amthor, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, p. 27.

[2]) J. Nessler, Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. 4. Aufl. Stuttgart 1885, p. 295. L. Weigert, Mitteilungen der Versuchsstation in Klosterneuburg, Heft 5, Tab. 34, 1888.

Digitized by Google

so gelangt man zu dem sogenannten Rosinenwein [1]). Derselbe wird aus Wasser und Rosinen bereitet, und zwar verwendet man dazu hauptsächlich die kleinen griechischen Korinthen.

Die Korinthen sind die Früchte einer wildwachsenden Traubengattung mit sehr kleinen braunen Beeren, die anscheinend keine Kerne besitzen. In Wahrheit sind jedoch Kerne vorhanden, sie sind nur so klein, dass man sie sehr leicht übersieht. Die Korinthen kommen längs der Golfe von Korinth und Patras und an anderen Orten des Peloponnes vor, ferner auf den jonischen Inseln Zante, Kephalonia, Ithaka und Santa Maura. Anderwärts, z. B. nach Korfu, verpflanzt, gehen sie in gewöhnliche Weintrauben mit grossen Kernen über. Nach erfolgter Reife werden die Korinthen abgenommen und auf Tennen oder auf im Freien aufgestellten Tragbahren an der Sonne getrocknet. In ähnlicher Weise bereitet man aus den Früchten des gewöhnlichen Weinstocks in südlichen Ländern die Rosinen. Beiderlei Produkte werden in grossen Mengen exportiert, um in ihren Bezugsländern hauptsächlich zur Weinfabrikation verwendet zu werden.

Das Verfahren dabei ist ein höchst einfaches. Die getrockneten Beeren werden mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser gemaischt. Man erhält so eine mostähnliche Flüssigkeit, die aus dem Rohmaterial fast alle Bestandteile des echten Traubensaftes, also namentlich Zucker, freie Säuren, Weinstein, aber auch Gerbstoff u. s. w. aufzunehmen vermochte. Sie wird in einem mehr oder minder fortgeschrittenen Stadium der Gärung, die infolge anhaftender Hefekeime spontan eintritt, regelrecht abgekeltert und im übrigen in derselben Weise weiter behandelt, wie Wein. Ja, man wendet auf diese Fabrikation sogar all die besonderen Methoden an, die wir bei der Traubenweinbereitung kennen lernten. Man nimmt beispielsweise weniger Rosinen und extrahiert sie dafür mit Zuckerwasser, statt mit reinem Wasser, oder man macht mit Zuckerwasser Nachweine aus den Rosinentrestern, ganz wie bei Pétiots Verfahren. Schliesslich werden die Rosinen vielfach in der Weise benutzt, dass man sie mit übermässig verdünntem Most anmaischt und so nachträglich den Gehalt des letzteren an Extraktstoffen wieder erhöht.

In Frankreich sind im Jahre 1880 mindestens 2½ Millionen Hektoliter Rosinenwein bereitet worden bei einer Gesamtweinproduktion

[1]) v. Dworzak, Weinlaube **9**, p. 207 u. 224, 1877. B. Haas, daselbst **11**, p. 21, 1879; **15**, p. 145, 1883. E. Mach u. K. Portele, daselbst **12**, p. 545, 1880. A. v. Rest, daselbst **13**, p. 193, 1881. Vergl. ferner Weinlaube **14**, p. 128, 1882; **17**, p. 416, 1885; **26**, p. 621, 1894.

Digitized by Google

von 30 Millionen Hektoliter. Ja, selbst in dem guten Weinjahre 1893 produzierte Frankreich neben 50 Millionen Hektoliter Traubenwein noch 834 000 hl Kunstwein mit Hilfe von Rosinen. Erst in den letzten Jahren ist diese Fabrikation dort etwas zurückgegangen, teils infolge des erfolgreichen Wiederanbaues der früher von der Reblaus verwüsteten Weindistrikte, anderenteils infolge der seit 1894 eingetretenen französischen Zollerhöhung auf Korinthen.

Auch in Deutschland werden Rosinen und Korinthen in derselben Weise verwendet. Das deutsche Weingesetz stellt die so erhaltenen Produkte auf eine Stufe mit den Tresterweinen und Hefeweinen, erklärt sie also für deklarationspflichtig. Der grösste Teil auch dieser Fabrikate dürfte aber in Verschnitten mit Wein in den Verkehr kommen und infolgedessen meist nicht seiner wahren Natur nach erkannt werden.

Die Rosinenweine sind eigentlich schon nichts anderes mehr als Kunstweine. Meistens pflegt man diesen Namen aber für solche Flüssigkeiten zu reservieren, die aus Pflanzenextrakten, Gummi, Säuren und säurehaltigen Körpern, Sprit, Glycerin, künstlichen Bouquetstoffen u. s. w. zusammengemischt sind. Natürlich haben solche Produkte mit Wein nur eine sehr entfernte Aehnlichkeit, denn durch Mischung einzelner Ingredienzen kann es unmöglich gelingen, Getränke herzustellen, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Charakter denjenigen entsprechen, die man durch Vergärung des natürlichen oder des rationell verbesserten Traubensaftes erhält. Nicht nur, dass die verwendeten Pflanzenstoffe (z. B. Tamarinden oder Dörrobst) und das Gummi durchaus nicht identisch sind mit den natürlichen Mostbestandteilen; vor allem entstehen auch bei der Gärung und beim Ausbau des Weines eine Reihe von Nebenprodukten in minimaler Menge, deren chemische Natur wir teilweise noch gar nicht kennen, die wir also auch einem Kunstwein hinzuzufügen nicht in der Lage sind. Diese Substanzen spielen aber in dem Ensemble der übrigen Bestandteile eine ebenso bedeutende Rolle, wie die Hauptgemengteile, und durch ihr Fehlen muss jeder Kunstwein dem Naturwein gegenüber sich als ein geringeres — ja sogar als ein völlig anderes — Produkt charakterisieren.

Wie diese Umstände ein Hindernis für die Bereitung eines vollwertigen Kunstweines bilden, so schränken sie im gleichen Sinne die Beurteilung des Naturweines auf Grund der chemischen Analyse in gewisse Grenzen ein. Weil die hervorragenden Eigenschaften eines Weines zu einem sehr namhaften Teil auf der Gegenwart von Verbindungen beruhen, deren Charakterisierung und Nachweis mit Hilfe

Digitized by Google

unserer Reagentien unmöglich ist, weil ferner schon minimale, durch keine chemische Wage messbare Verschiebungen in den Quantitätsverhältnissen dieser Bestandteile den Charakter des Weines völlig umgestalten würden, eben deshalb ist die Chemie ausser stande, die Frage sicher zu beantworten, ob ein vorliegender Wein ein Qualitätswein, ein Mittelwein oder ein kleiner Wein ist. Ein Urteil über den Wert eines bestimmten Produktes wird man immer nur auf Grund einer Kostprobe abgeben können. Die Fragestellung für den Chemiker kann also nur lauten: Entspricht der Wein in seiner Zusammensetzung einem Naturwein, insbesondere einem solchen aus der Lage und dem Jahrgang, denen das Untersuchungsobjekt angehören soll. Auf diese Frage wird man immer mit ja oder nein antworten können. Man wird aber im Bejahungsfalle niemals die Garantie dafür übernehmen können, dass das betreffende Produkt von der Zusammensetzung eines Naturweines auch wirklich ein solcher ist.

Zur Beantwortung dieser relativ einfachen Frage gehört eine beträchtliche Summe von Erfahrungen; insbesondere muss man eine grosse Zahl von einzelnen Weinanalysen für diesen Zweck durchgearbeitet haben. Durchschnittszahlen, die etwa aus den Analysen der Weine ganzer Jahrgänge oder bestimmter Bezirke gezogen sind, nützen hierzu fast gar nichts. Die Zusammensetzung des Weines ist eine so wechselnde, und die absolute Menge, in der die einzelnen Bestandteile auftreten, schwankt in so ausserordentlich weiten Grenzen, dass schon deshalb Durchschnittswerte kaum ein ausreichendes Bild gewähren können. Dazu kommt weiter, dass es bei der Beurteilung eines Weines sich ganz vorwiegend um die relativen Verhältnisse handelt, in denen die einzelnen Gemengteile zu einander stehen. Es kommt darauf an, dass zu einem bestimmten Alkoholgehalt auch ein gewisser Glyceringehalt gehört, dass zu beiden eine bestimmte Menge Gesamtextrakt, freie Säuren, freie Weinsäure, Mineralstoffe u. s. w. sich gesellen. Erst wenn man sich diese und andere gegenseitige Beziehungen klar gemacht hat, kann man zu einem Urteil gelangen. Diese Beziehungen gehen aber beim Ziehen von Durchschnitten völlig verloren.

In der Litteratur findet man eine sehr grosse Anzahl Analysen von Weinen aller Produktionsgebiete veröffentlicht. Bei der Benutzung dieses reichen Materials hat man zu beachten, dass die Resultate von Weinanalysen in sehr erheblichem Masse von den dabei gewählten Methoden abhängig und dass infolgedessen nur solche Zahlen miteinander vergleichbar sind, die nach einheitlichen analytischen Ver-

Digitized by Google

fahren gewonnen wurden. Im allgemeinen entsprechen die seit dem Jahre 1883 erfolgten Publikationen dieser Anforderung; früher mitgeteilte Ergebnisse sind dagegen nur mit Vorsicht zu verwenden. Speziell für deutsche Weine liegt neben einer Reihe von Einzeluntersuchungen, die namentlich R. Fresenius und E. Borgmann [1]), C. Amthor, M. Barth, P. Kulisch, J. Moritz und A. Schnell anstellten, ein sehr umfangreiches Material in der Sammelforschung vor, welche von der Kommission für Weinstatistik unternommen wurde [2]). Die namhaftesten deutschen Oenochemiker veröffentlichen an dieser Stelle seit 1887 alljährlich Hunderte von Analysen von Mosten und Weinen aller Weinbaugebiete unseres Vaterlandes.

Will man sich ein Bild von der chemischen Zusammensetzung eines Weines machen, so wird man gut daran thun, zunächst nicht jeden einzelnen darin vorkommenden Bestandteil für sich aufzusuchen, sondern dieselben summarisch nur in gewisse Hauptgruppen zu trennen. Man wird den Alkoholgehalt und die Gesamtmenge aller gelösten nichtflüchtigen Bestandteile (das „Extrakt") bestimmen. Von den einzelnen Extraktbestandteilen wird man die Gesamtmenge der Mineralstoffe und den Glyceringehalt ermitteln; man wird ausserdem eine Bestimmung der Gesamtacidität ausführen und diese sauer reagierenden Bestandteile noch in flüchtige und nichtflüchtige trennen. Die Gesamtacidität (die „freien Säuren") drückt man in Deutschland durch die äquivalente Menge Weinsäure aus; die flüchtigen Säuren berechnet man summarisch als Essigsäure, die nichtflüchtigen wieder als Weinsäure. In der folgenden Tabelle sind eine Reihe Analysen völlig ausgegorener, also zuckerfreier Weine in dieser Art zusammengestellt.

Die Auswahl dieser Analysen erfolgte nicht etwa nach dem Gesichtspunkte, mit ihnen den Typus des betreffenden Jahrgangs und der betreffenden Lage zu charakterisieren. Es wurde vielmehr wesentlich darauf geachtet, nur durchaus normale Zahlen wiederzugeben und so gleichzeitig zu zeigen, wie gross die Schwankungen noch innerhalb dieses Rahmens sind. Die Zahlen in den letzten Spalten der Tabelle dienen dazu, die gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Weinbestandteile ins klare zu stellen; an sie knüpft ein Teil der folgenden Betrachtungen an.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, p. 46—58, 1883; **23**, p. 44—48, 1884.

[2]) Veröffentlicht in der Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, ff. Vergl. auch M. Barth, daselbst **31**, p. 129—157, 1892, und J. Moritz, Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt **9**, p. 541—567, 1893; **11**, p. 450—459, 1894; **13**, p. 152, 1895.

Digitized by Google

	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	100 ccm enthalten Gramm										Auf 100 g Extrakt kommen Mineralstoffe	Auf 100 g Alkohol kommen Glycerin	Analytiker
		Alkohol	Extrakt	Mineralstoffe	Freie Säuren, ber. als Weinsäure	Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	Nichtfl. Säuren, ber. als Weinsäure	Glycerin	Extrakt minus freie Säuren	Extrakt minus nichtfl. Säuren	Extrakt minus (nichtfl. Säuren + Mineralstoffe + Glycerin)	g	g	
Weissweine.														
1892er Gaualgesheimer (Rheinhessen)	0,9942	8,50	1,93	0,20	0,50	0,075	0,41	0,74	1,43	1,52	0,58	10,36	8,71	J. Mayrhofer
1892er Alsbacher (Bergstrasse)	0,9966	7,33	2,301	0,256	0,615	0,071	0,526	0,95	1,69	1,78	0,57	11,13	12,96	H. Weller
1890er Rüdesheimer Rosengarten (Rheingau)	0,9956	8,50	2,40	0,22	0,51	0,068	0,43	0,77	1,89	1,97	0,98	9,17	9,06	R. u. W. Fresenius und E. Borgmann
1893er Eltviller (Rheingau)	0,9950	9,68	2,82	0,233	0,62	0,071	0,53	0,87	2,20	2,29	1,19	8,26	8,99	P. Kulisch
1890er Oberemmeler (Mosel)	0,9966	6,27	1,73	0,18	0,55	0,029	0,51	0,54	1,18	1,22	0,50	10,40	8,61	R. u. W. Fresenius
1891er Graacher (Mosel)	0,9979	9,01	2,98	0,27	0,89	0,075	0,80	0,68	2,09	2,18	1,23	9,06	7,55	und E. Borgmann
1893er Albersweiler (Pfalz)	0,9949	7,53	1,89	0,18	0,48	0,017	0,46	0,74	1,41	1,43	0,51	9,52	9,83	A. Halenke
1884er Oedheimer (Württemberg)	0,9984	7,27	2,46	0,24	0,69	0,048	0,63	0,63	1,77	1,83	0,96	9,76	8,67	G. Abel und Benz
1890er Untertürkheimer (Württemberg)	0,9962	7,93	1,99	0,21	0,54	0,015	0,52	0,56	1,45	1,47	0,70	10,55	7,06	
1893er Rödelseeer (Unterfranken)	0,9932	10,17	2,41	0,221	0,42	0,061	0,34	0,73	1,99	2,07	1,12	9,17	7,18	L. Medicus
1893er Kaiserstühler (Baden)	0,9951	6,65	1,618	0,153	0,52	0,038	0,47	0,53	1,10	1,15	0,47	9,46	7,97	J. Nessler
Rotweine.														
1894er Walporzheimer (Ahrthal)	0,9962	8,37	2,673	0,258	0,52	0,056	0,45	0,60	2,15	2,24	1,39	9,65	7,17	P. Kulisch
1890er Assmannshäuser (Rheingau)	0,9961	10,07	3,11	0,31	0,41	0,070	0,32	0,74	2,70	2,79	1,74	9,97	7,35	R. u. W. Fresenius und E. Borgmann
1893er Ober-Ingelheimer (Rheinhessen)	0,9934	9,85	2,58	0,23	0,491	0,085	0,385	0,87	2,09	2,20	1,10	8,91	8,83	L. Grünhut
St. Sauveur (Bordeaux)	0,9960	8,14	2,36	0,24	0,630	0,122	0,478	0,62	1,73	1,88	1,02	10,17	7,62	

Digitized by Google

Der Alkohol und das Glycerin sind Produkte der Gärung, d. h. also eines, wenn auch komplexen, so doch immerhin in gewissem Sinne einheitlichen Vorganges. Die Menge beider Bestandteile steht daher, zwar nicht in einer konstanten, aber doch in einer nur innerhalb engerer Grenzen schwankenden Relation. Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse [1]) hat sich ergeben, dass bei der Weingärung auf 100 Teile Alkohol in der Regel nicht weniger als 7 und nicht mehr als 14 Teile Glycerin kommen. Nur in sehr seltenen Fällen hat man Ausnahmen hievon beobachtet. Man fand sie in auffälligerer Zahl namentlich bei Elsässer Weinen, die aus Ruländertrauben gekeltert waren, sowie bei kleineren Rheingauer Weinen der Jahrgänge 1891 und 1892. Bei diesen Produkten blieb das Glycerin-Alkoholverhältnis aber immer noch höher als 6 : 100, so dass man diesen Wert sicher als die äusserste Grenze dessen ansehen kann, was bei normalen Naturweinen noch erreicht wird.

Die Schwankungen innerhalb der so ausgemessenen Grenzen scheinen nach Müller-Thurgaus Forschungen wesentlich mit der grösseren oder geringeren Lebensenergie der Hefe zusammenzuhängen. Insbesondere lassen Umstände, welche die Ernährung der letzteren herabstimmen, auch geringere Glycerinmengen entstehen. Hieher gehören beispielsweise hohe Gärtemperatur und Mangel an Hefenährstoffen, namentlich aber auch die Gegenwart von Essigsäure. In einem extremen Fall, der freilich in der Praxis der Weinbereitung niemals vorkommen dürfte, nämlich bei Zusatz von 0,3 bis 0,4 % Essigsäure zum gärenden Most, beobachtete Barth [2]) ein Glycerin-Alkoholverhältnis von 3 : 100.

Dem Glycerinverhältnis der gallisierten Weine [3]) hat man stets ein besonderes Interesse entgegengebracht. Gärversuche mit gezuckerten Mosten, die Borgmann im Laboratoriums-Massstabe anstellte, liessen

[1]) C. Neubauer u. E. Borgmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, p. 442—451, 1878. J. Nessler u. M. Barth, daselbst **21**, p. 52, 1882. R. Fresenius u. E. Borgmann, daselbst **22**, p. 55, 1883; **23**, p. 48, 1884. H. Müller-Thurgau, Bericht üb. d. Verhandl. bei Gelegenheit d. X. Generalvers. des deutschen Weinbauvereines. Mainz 1885, p. 61. V. Thylmann u. A. Hilger, Archiv f. Hygiene **8**, p. 451—467, 1889. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, p. 580, 1889; **31**, p. 150, 1892. P. Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, p. 238; 1893, p. 572; 1896, p. 418.

[2]) Weinlaube **17**, p. 97, 1885.

[3]) E. Borgmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, p. 58, 1883. J. Moritz, Chemiker-Zeitung **10**, p. 322, 1886. P. Kulisch, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 369, 1894.

Digitized by Google

zunächst ein auffälliges Verhalten noch nicht erkennen. Dagegen zeigte sich bereits bei späteren ähnlichen Versuchen von Moritz und von Kulisch, dass in solchen Fällen meist relativ wenig Glycerin im Vergleich zum Alkohol produziert wird. In der That findet man auch bei gallisierten Weinen, die im grossen hergestellt wurden, verhältnismässig oft Glycerin-Alkoholverhältnisse, die recht nahe an der unteren Grenze von 7 : 100 liegen, während die Gärungsprodukte reiner Naturmoste wesentlich häufiger solche von rund 10 : 100 zu zeigen pflegen. Dagegen scheinen bei Tresterweinen wiederum die oberhalb 10 : 100 liegenden Glycerinverhältnisse zu den häufigeren zu gehören [1]).

Bei Laboratoriumsversuchen, bei denen man sterilisierten Most mit rein gezüchteter Weinhefe vergor [2]), beobachtete man meist ganz ungewöhnlich niedrige Glycerinverhältnisse. Von 107 so dargestellten Weinen enthielten in Wortmanns Versuchsreihen 84 weniger als 6 g Glycerin auf 100 g Alkohol; das niedrigste beobachtete Verhältnis betrug 3,85 : 100. Im Anschluss an diese Beobachtungen ist namentlich von Kulisch die Meinung ausgesprochen worden, dass man seit Einführung der reinen Hefen in die Kellerwirtschaft gewärtig sein müsse, des öfteren Weinen zu begegnen, die niedrige Glycerinverhältnisse aufweisen. Diese Erwartung hat sich aber nicht bestätigt. Allerdings enthielten nach H. Becker [3]) acht Weine, die in Bari im grossen aus angeblich demselben Most mit verschiedenen Reinhefen bereitet waren, auf je 100 g Alkohol Glycerinmengen von 7,7 — 7,5 — 6,6 — 5,3 — 5,3 — 6,3 — 6,3 — 5,7 — 5,1 g. Da aber sonst keine ähnlichen Beobachtungen gemacht wurden, so erscheint es als nicht unmöglich, dass diese apulischen Weine nach landesüblichem Brauch nachträglich einen Spritzusatz erfahren haben. Weller [4]) fand bei zwei deutschen Weinen, die im grossen mit Reinhefe hergestellt waren, Glycerinverhältnisse von 10,50 : 100 und 10,73 : 100. Bei der Weinbereitung im grossen wird der Most im Gegensatz zu jenen Laboratoriumsversuchen nicht sterilisiert, und neben der eingesäeten Reinhefe muss auch die Eigenhefe des Mostes sich an der Gärung beteiligen und die Zusammensetzung beeinflussen.

---

[1]) E. Spaeth u. J. Thiel, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, p. 724.

[2]) C. Amthor, Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 5. J. Wortmann, Landw. Jahrbücher **21**, p. 901—936, 1892; **23**, p. 536—585, 1894. Vergl. auch L. Grünhut, diese Sammlung **1**, p. 428, 1896.

[3]) Weinbau u. Weinhandel **13**, p. 467, 1895.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, p. 648, 1894.

Digitized by Google

Im allgemeinen haben also die neuesten Forschungen nichts Erhebliches an dem Satze ändern können, dass bei naturreinen oder rationell verbesserten Weinen mit kaum in Betracht kommenden Ausnahmen[1]) das Glycerin-Alkoholverhältnis nur zwischen 6 : 100 und 14 : 100, oder vielmehr fast immer zwischen 7 : 100 und 14 : 100 schwankt. Wird die obere Grenze dieser Werte überschritten, so darf man unter normalen Verhältnissen annehmen, dass dem Weine künstlich Glycerin zugesetzt ist; wird die untere Grenze nicht erreicht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass der Wein einen Alkoholzusatz erfahren hat. Glycerinzusätze sind früher recht warm empfohlen worden, um kleinen, dünnen Weinen mehr Körper und einen vollmundigen Geschmack zu geben; man nannte das „Scheelisieren". Diese Zusätze sind im deutschen Weingesetze verboten.

Nachträgliches Zugeben von Alkohol ist aus mehreren Gründen beliebt. Um zu schwache Weine stärker und haltbarer zu machen, oder um Produkte, die — nach einem namentlich früher bei französischen Rotweinen geübten Brauch — mit Wasser verdünnt wurden, auf normalen Alkoholgehalt zu bringen, wird ihnen zuweilen Sprit hinzugefügt. Man bezeichnet diese Operationen in der Kellerpraxis als Vinage, bezw. als Mouillage. Ferner werden beim Abfüllen des Weines auf Flaschen diese letzteren manchmal zuvor mit reinem Sprit ausgespült, um sie von allen etwa vorhandenen Fermenten zu befreien. Auch hiedurch erfolgt eine — wenn auch geringe — Vermehrung des ursprünglichen Alkoholgehaltes. Unser Weingesetz rechnet diese letzterwähnte Manipulation zur erlaubten Kellerbehandlung; es bestimmt jedoch, um Missbräuche möglichst einzuschränken, dass die Menge des zugesetzten Alkohols bei Weinen, die als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Massprozent betragen darf. In Oesterreich gestattet man den Zusatz von 2 Massprozenten.

Wir haben bisher immer nur von den relativen Mengenverhältnissen des Alkohols und des Glycerins gesprochen. Wie gross die absoluten Werte im speziellen sind, das hängt natürlich von dem Zuckergehalt des Mostes ab, aus dem der Wein entstand. Im allgemeinen schwankt der Alkoholgehalt bei den üblichen Handelsweinen zwischen 7 und 10 g in 100 ccm, doch kommen bei sehr guten Mosten selbstverständlich Ueberschreitungen dieser Grenzwerte nach oben vor, ebenso wie aus geringen Mosten auch wesentlich schwächere Weine

[1]) Wegen einer solchen vergl. S. 159.

Digitized by Google

erhalten werden, namentlich dann, wenn sie nicht hinreichend oder vielleicht gar nicht gezuckert wurden.

In Beziehung auf die übrigen Hauptbestandteile kann man die gesunden Naturweine und die rationell verbesserten Weine folgendermassen charakterisieren. Der Gehalt an Extraktstoffen[1]) schwankt zwischen 1,5 und 4 g in 100 ccm, liegt jedoch meistens zwischen 1,7 und 2,8 g. Höhere Werte als 4 g kommen nur sehr selten vor; den höchsten bisher beobachteten Extraktgehalt fanden A. Bornträger und G. Paris[2]) bei einem neapolitanischen Rotwein auf, nämlich 6,03 g in 100 ccm. Rotweine enthalten im allgemeinen etwas mehr Extrakt als Weissweine, nur die geringeren unter den deutschen Rotweinen bilden hievon eine Ausnahme: ihr Extraktgehalt ist oft nur 1,6 bis 1,8 g in 100 ccm.

Die Menge der freien Säuren liegt meist zwischen 0,45 und 1,25 g in 100 ccm. Sie kann unter Umständen auch noch grösser sein, doch wird man solche Fälle nur selten beobachten, weil saure Moste gegenwärtig fast immer gallisiert werden und dann Weine von normalem Säuregehalte liefern. Geringere Säuremengen als 0,45 g finden sich fast nur in ganz hervorragenden Jahrgängen, in denen eine sehr weitgehende Traubenreife erzielt wurde. Beobachtet man solche niedrige Säuremengen in anderen Fällen, so liegt der Verdacht nahe, dass bei der Herstellung der betreffenden Produkte der Most stark verdünnt worden ist. Von den flüchtigen Säuren wird später noch ausführlicher gesprochen werden, sie finden sich nur zu einigen Hundertstel Grammen in 100 ccm Wein.

Zieht man die Menge der gesamten freien, bezw. diejenige der nichtflüchtigen Säuren von dem Extrakte ab, so erhält man die sogenannten neutralen Extraktreste. Dieselben sind bei gesunden Naturweinen und rationell verbesserten Weinen immer höher als 1,00, bezw. 1,10 g in 100 ccm[3]). Subtrahirt man von dem Extrakt nicht

---

[1]) Alle folgenden Angaben beziehen sich auf völlig ausgegorene Weine. Bei Jungweinen, die noch unvergorene Zuckerreste enthalten, muss daher der Zuckergehalt von dem bei der Analyse unmittelbar gefundenen Gesamtextrakt abgezogen werden, wenn man die Menge der Extraktstoffe kennen will. Man zählt dieser Differenz jedoch immer noch 0,1 g auf 100 ccm hinzu, weil der Wein in dieser Menge Substanzen enthalten kann, die sich bei der Analyse wie Zucker verhalten und dennoch kein solcher sind.

[2]) Chemiker-Zeitung **21**, p. 286, 1897.

[3]) J. Nessler u. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, p. 51 u. 198 bis 203, 1882.

Digitized by Google

nur die nichtflüchtigen Säuren, sondern auch das Glycerin und die Mineralstoffe, so erhält man einen Wert, den ich den „totalen Extraktrest" nennen möchte. Seine Grösse kann uns als Massstab für den Gehalt des Weines an den bei der Analyse nicht näher bestimmten Bestandteilen, also hauptsächlich an Gerbstoff, Farbstoff, Pektinkörpern, Fett, Stickstoffsubstanzen und Verbindungen unbekannten chemischen Charakters, dienen. Der totale Extraktrest beträgt bei normalen Weinen mindestens 0,35 g in 100 ccm. Unsere Tabelle auf S. 118 lässt ohne weiteres ersehen, wie weit sich die drei verschiedenen Extraktreste unter Umständen über die eben angegebenen Minimalwerte erheben können[1]). Sie besitzen im allgemeinen bei Rotweinen, entsprechend deren höherem Gesamtextraktgehalt, etwas höhere Werte als bei Weissweinen. Wenn wir mit Barth[2]) unter „Körper des Weines" dessen neutralen Extraktrest verstehen, so gibt unter den Weissweinreben der Riesling die körperreichsten, der Elbling die körperärmsten; unter den Rotweinreben der Burgunder die körperreichsten, der Trollinger die körperärmsten Weine.

Der Mineralstoffgehalt macht bei Naturweinen in der Regel rund 10 % des Extraktes aus; als Minimalgrenze desselben hat man lange Zeit 0,14 g in 100 ccm angesehen. Haben sich nun schon seit Jahren zahlreiche Ausnahmen von der ersten dieser Gesetzmässigkeiten gezeigt, so wurde in neuester Zeit auch die zweite durch eine grosse Reihe von Beobachtungen erschüttert. Insbesondere sind in den Jahrgängen 1892 und 1893 am Rhein, an der Mosel und im Elsass zahlreiche Weine mit weniger als 0,14 g Mineralstoffen beobachtet worden[3]). Barth hat diese Ausnahmeerscheinung auf die eigenartigen Witterungsverhältnisse jener Jahre zurückgeführt. Sowohl 1892 als auch 1893 herrschte während der Wachstums- und Reifeperiode der Trauben abnorme Hitze und Trockenheit. So trat Mangel an Bodenfeuchtigkeit ein, und die Aufnahme von Mineralstoffen mit Hilfe der Wurzel

[1]) Doch ist zu berücksichtigen, dass die mitgeteilten, den Arbeiten der deutschen Weinstatistikkommission entnommenen, Analysen sich grösstenteils auf junge Weine beziehen. Derartige Produkte setzen bei ihrem weiteren Ausbau noch unlöslich werdende Bestandteile ab, wodurch sich namentlich die Werte für die Extraktreste noch etwas vermindern können.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 143, 1892.

[3]) P. Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, p. 238; 1893, p. 567; Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, p. 654—659, 1894. C. Amthor, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 19, 1894. M. Barth, daselbst **1**, p. 166 u. 211, 1894. A. Schnell, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, p. 209—215. Fr. Mallmann, daselbst 1895, p. 341—345.

Digitized by Google

wurde in gewissem Masse eingeschränkt. Wenn so unter Umständen mineralstoffarme Trauben resultierten, so musste mit dieser Besonderheit gleichzeitig eine zweite Hand in Hand gehen. Das einwandernde Kali hat, wie wir früher sahen [1]), die Aufgabe, die freie Weinsäure des Traubensaftes in den halbgebundenen Zustand überzuführen. Fehlt es aber an der Mineralstoffzufuhr, so muss trotz aller sonstigen Fortschritte im Reifeprozess ein namhafter Teil der Weinsäure bis zuletzt frei bleiben. Weine, die also von Natur aus einen abnorm niedrigen Mineralstoffgehalt zeigen, werden (gleich denen aus unreifen Trauben) merkliche Mengen freier Weinsäure enthalten müssen; ja die letztere wird bisweilen den Betrag von $^1/_6$ der gesamten freien Säuren übersteigen und derart sogar die bei Weinen aus unreifen Trauben sich findende Menge übertreffen. Die folgenden Zahlen mögen zum Belag hiefür dienen.

Bezeichnung	1892er Moselweine			1893er Osenbacher (Elsass)
	Longuicher	Leiwener	Pisporter	
Analytiker	A. Schnell			M. Barth
	Gramm in 100 ccm			
Spezifisches Gewicht . . .	0,9950	0,9943	0,9961	—
Alkohol	7,19	7,87	7,46	6,77
Extrakt (zuckerfrei)	1,800	1,892	2,203	—
Mineralstoffe	0,131	0,133	0,134	0,116
Freie Säuren, ber. als Weinsäure	0,660	0,803	0,983	0,63
Freie Weinsäure	0,027	0,081	0,095	0,128
Glycerin	0,76	0,76	0,90	—

Viel häufiger als diese Weine, die sich durch absolute Armut an Aschenbestandteilen auszeichnen, beobachtet man solche, die einen auffallenden relativen Mangel, oder auch andere, die relativen Reichtum an Mineralstoffen aufweisen. Das sind Produkte, bei denen die Asche wesentlich weniger, bezw. wesentlich mehr als $^1/_{10}$ des Extraktes ausmacht. Solche abweichend zusammengesetzten Weine sind für bestimmte Gebiete in manchen Jahrgängen geradezu charakteristisch, sie finden sich dann viel häufiger als Produkte, welche der Regel entsprechen, selbst wenn man die letztere ziemlich weitherzig auffasst und Weine, deren Mineralstoffgehalt 8,5 bezw. 11,5 % des Extraktes beträgt, noch als der Norm entsprechend ansieht. Sehr oft

[1]) Vergl. S. 73.

Digitized by Google

— wenn auch freilich nicht immer — entspricht dann dem relativen Aschenreichtum ein auffallend niedriger Gehalt an freien Säuren und umgekehrt der relativen Aschenarmut eine hohe Acidität: eine Korrelation, die nach alledem, was wir über den Zusammenhang zwischen Mineralstoffeinwanderung und Säureabnahme bei der Traubenreife bereits wissen, nichts überraschendes hat. Als Beispiel für die zweite dieser Gruppen können unter anderen fast sämtliche Rhein- und Moselweine des Jahres 1894[1]) dienen. Dagegen finden sich unter den 93er Weinen derselben Gebiete zahlreiche, die im Gegensatz zu den eben erwähnten bei relativer Aschenarmut normalen Säuregehalt aufweisen. Hier mögen dieselben Verhältnisse massgebend gewesen sein, wie die, welche nach Barth zur Entstehung der absolut aschenarmen Weine führten. Leider liegen für die wenigsten dieser Produkte Bestimmungen des Gehaltes an freier Weinsäure vor. Die folgende Tabelle gibt einige Analysen von Weinen dieser Klassen.

Bezeichnung	Relativ aschenreiche Weine			Relativ aschenarme Weine		
	1891er Laubenheimer (Rheinhessen)	1892er Dürkheimer (Pfalz)	1895er Bosenheimer Berg	1894er Canzemer (Mosel)	1894er Pisporter (Mosel)	1894er Wolfsteiner (Pfalz)
Analytiker	J. Mayrhofer	A. Halenke	L. Grünhut	P. Kulisch		A. Halenke
	Gramm in 100 ccm					
Spezif. Gewicht bei 15° C.	0,9967	0,9911	0,9935	0,9987	1,0001	1,0004
Alkohol	7,47	10,66	8,77	7,09	6,97	5,12
Extrakt (zuckerfrei)	2,26	2,07	2,117	2,619	2,780	2,25
Mineralstoffe	0,32	0,26	0,277	0,160	0,173	0,150
Freie Säuren, ber. als Weinsäure	0,35	0,40	0,323	0,99	1,29	1,18
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	—	0,060	0,082	0,048	0,056	0,064
Nichtflücht. Säuren, ber. als Weinsäure	—	0,32	0,221	0,93	1,22	1,108
Freie Weinsäure	—	—	—	—	—	0,12
Glycerin	0,60	0,95	—	0,80	0,61	0,35
Auf 100 g Extrakt kommen Mineralstoffe	14,16	12,56	15,26	6,11	6,22	6,67

[1]) P. Kulisch, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, p. 668—671, 1895.

Digitized by Google

Wenden wir uns nunmehr den Weinen zu, die grössere Abnormitäten aufweisen, als die bisher beschriebenen, oder die nach einem der früher erwähnten, besonderen Verfahren hergestellt wurden! Unter ihnen zeichnen sich vor allen die Tresterweine dadurch aus, dass sie einen relativ hohen Aschengehalt besitzen. Da sie aber infolge ihrer Bereitungsweise säurearm zu sein pflegen, so lassen sie sich meist schon dadurch von den eben besprochenen aschereichen Naturweinen unterscheiden. Wenn dieselben Trester wiederholt mit Zuckerwasser extrahiert wurden, so zeigen die späteren Abzüge meist auch einen sehr geringen totalen Extraktrest. In dieser letzten Eigenschaft stimmen diese Produkte mit den Hefeweinen überein. Die Bereitung aller dieser Getränke aus Materialien, die an und für sich bereits arm an Mostextraktbestandteilen sind, und die Verwendung reichlicher Wassermassen dabei, bedingen es, dass die Endprodukte neben den freien Säuren, den Mineralstoffen und dem aus dem Zucker entstandenen Glycerin keine wesentlichen Mengen von sonstigen Extraktkörpern mehr enthalten können, also nur einen niedrigen totalen Extraktrest besitzen. Dieser Charakter der starken Verdünnung prägt sich bisweilen schon darin aus, dass sogar das Gesamtextrakt, die Mineralstoffe und die neutralen Extraktreste derartiger Produkte unterhalb der Grenzen liegen, die bei reinen Naturweinen als Minima beobachtet werden.

Noch mehr als diese Produkte fallen solche Weine aus dem bisher gezogenen Rahmen heraus, die aus Trauben von Stöcken gekeltert wurden, die von der Blattfallkrankheit befallen waren. Infolge der Thätigkeit eines pflanzlichen Parasiten, der Peronospora, verlieren die mit dieser Krankheit befallenen Weinstöcke frühzeitig und in reichlichem Masse ihre Blätter. Die letzteren sind aber — wie wir früher sahen — die Produktionstätten des Zuckers. Es werden daher von derart erkrankten Stöcken meistens ausserordentlich zuckerarme Beeren geherbstet und man erhält aus ihnen Weine, die unter Umständen nur 3 bis 4 g Alkohol in 100 ccm enthalten [1]). Nessler untersuchte sogar einen mit nur 2,28 g. Diese alkoholarmen Peronospora-Weine enthalten bei normalem Gehalt an Gesamtextrakt und Asche verhältnismässig grosse Säuremengen und ihre neutralen Extraktreste sinken deshalb fast immer unter die vorhin angegebenen Minimal-

[1]) J. Nessler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, p. 768—778, 1887; **28**, p. 553, 1889. N. N. Weinlaube **21**, p. 567, 1889. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 146, 1892. C. Amthor, Forschungsberichte über Lebensmittel **1**, p. 19, 1894.

Digitized by Google

grenzen von 1,00 bezw. 1,10 g in 100 ccm. In einzelnen Fällen sinkt auch das Gesamtextrakt unter 1,5 g in 100 ccm. Namentlich unter den in der Bodenseegegend aus Elblingtrauben gekelterten Weinen, den sogenannten Seeweinen, kommen viel derartige Produkte vor.

Die folgende Tabelle bringt einige Beispiele für die Zusammensetzung der drei zuletzt besprochenen Weintypen.

Bezeichnung	Tresterweine		Hefeweine		Peronosporaweine	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Analytiker	E. Spaeth u. J. Thiel	L. Scholz	L. Grünhut	L. Weigert	J. Nessler	
	Gramm in 100 ccm					
Spezif. Gewicht bei 15° C.	1,0001	0,9970	0,9973	0,9950	—	—
Alkohol	4,47	6,12	6,79	5,47	4,0	2,67
Extrakt (zuckerfrei)	1,712	1,63	1,37	1,488	2,04	1,68
Mineralstoffe	0,315	0,218	0,15	0,189	0,22	0,19
Freie Säuren, ber. als Weinsäure	0,570	0,49	0,568	1,04	1,2	0,84
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	—	0,075	0,086	—	—	—
Nichtflücht. Säuren, ber. als Weinsäure	—	0,40	0,460	—	—	—
Glycerin	0,61	0,61	0,51	0,29	—	—
Extrakt minus freie Säuren	1,142	1,14	0,80	0,45	0,84	0,84
Extrakt minus nichtflüchtige Säuren	—	1,23	0,91	—	—	—
Totaler Extraktrest	0,22[1])	0,40	0,25	—0,03[1])	—	—
Auf 100 g Extrakt kommen Gramm Mineralstoffe	18,40	13,37	10,98	12,70	10,78	11,31

Erinnern wir uns am Schlusse dieses Ueberblicks über die quantitative Zusammensetzung des Weines nochmals der Grenzzahlen, die vom deutschen Bundesrate festgestellt wurden, um ein übermässiges Gallisieren des Weines zu verhindern[2]), so müssen wir zugeben, dass Naturweine vorkommen, deren Zusammensetzung jenen Grenzwerten nicht mehr entspricht. Bei rein schematischer Anwendung dieser letzteren besteht daher vielleicht die Gefahr, dass solche Naturprodukte

[1]) Nach Abzug der freien Säuren, des Glycerins und der Mineralstoffe.
[2]) Vergl. S. 106.

Digitized by Google

durch den einen oder anderen Chemiker irrtümlicherweise als übermässig gallisierte angesehen werden könnten. In Wahrheit besitzen aber die an Asche und an neutralem Extraktrest armen Naturweine hinreichende, auch an dieser Stelle erwähnte Kennzeichen, insbesondere einen ziemlich hohen Säuregehalt, die dem wirklich sachverständigen Beurteiler in den meisten Fällen die Unterscheidung von zu stark verdünnten Weinen ermöglichen.

An die vorhergehenden Schilderungen reihen wir nunmehr eine Aufzählung der einzelnen Bestandteile des Weines an, bei der wir auch die selteneren und die im Gefolge der sogenannten Weinkrankheiten auftretenden berücksichtigen. Wir beginnen mit den Alkoholen, Aldehyden und Aethern, die sich als Begleiter des Aethylalkohols finden, meist jedoch in so geringen Mengen auftreten, dass sie im Weine direkt nicht nachgewiesen werden können und nur aus den bei wiederholter Destillation desselben erhaltenen Fraktionen isoliert wurden. Es mag daher auch im einen oder anderen Falle die Frage offen bleiben, ob die so nachgewiesenen Substanzen wirklich primäre Bestandteile des Weines sind, oder nicht erst bei diesen wiederholten Destillationen durch — allerdings ziemlich komplizierte — Umsetzungsreaktionen sich gebildet haben.

Destilliert man aus dem Weingeläger, oder richtiger aus dem damit vermengten Weine, den Alkohol ab und fraktioniert denselben wiederholt, so behält man schliesslich in höchst geringen Mengen einen zwischen 220° und 312° siedenden Anteil zurück, das sogenannte Weinfuselöl[1]). Aus ihm isolierten schon Liebig und Pelouze eine dünnflüssige, farblose Substanz von betäubendem Geruch und unangenehmem Geschmack, welche zweifellos die Ursache des spezifischen Weingeruches[2]) ist. Sie hielten sie für den Aethyläther einer bis dahin unbekannten Säure von der Formel $C_{14}H_{28}O_3$, welche sie Oenanthsäurehydrat nannten. Spätere Untersuchungen haben dann ergeben, dass dieser sogenannte Oenanthäther ein Gemisch der Amylester und Aethylester der Caprylsäure $C_7H_{15}.COOH$ und der Caprinsäure $C_9H_{19}.COOH$ ist. Die Aether der letztgenannten Säure walten in dem Gemenge ganz bedeutend

---

[1]) J. Liebig und Pelouze, Liebigs Annalen **19**, p. 241—251, 1836. A. Fischer, daselbst **118**, p. 307—316, 1861. F. Grimm, daselbst **157**, p. 264 bis 274, 1871. Halenke und Kurtz, daselbst **157**, p. 270, 1871.

[2]) Mit dem Geruch des Weines darf nicht das verwechselt werden, was man im gewöhnlichen Leben das Bouquet oder die Blume nennt.

Digitized by Google

vor. Die Gesamtmenge des aus dem Weine zu gewinnenden rohen sogenannten Oenanthäthers schätzen Liebig und Pelouze auf 0,0025 %.

Ein Isobutylenglykol, und zwar ein solches von der Konstitution $(CH_3)_2 = C(OH) - CH_2(OH)$ und dem Siedepunkt 178,5° stellte zuerst A. Henninger[1]) aus dem Weine dar. Er hält es für einen normalen, durch Gärung entstandenen Weinbestandteil und gewann aus 50 l rotem 1881er Bordeaux ca. 6 g (also 0,012 %) davon.

Zur Kenntnis der neben dem Aethylalkohol sich findenden Nebenprodukte der Weingärung suchte dann Ch. Ordonneau[2]) einen Beitrag zu liefern, indem er 3 hl Cognac (also Weindestillat) in einem Kolonnenapparat rektifizierte und in einheitliche Fraktionen zerlegte. Er erhielt so pro Hektoliter Cognac:

Acetaldehyd	3	g
Essigäther	35	„
Acetal	»	„[3])
Normaler Propylalkohol	40	„
Normaler Butylalkohol (Sdp. 116—118°)	218,6	„
Amylalkohol	83,8	„
Hexylalkohol	0,6	„
Heptylalkohol	1,5	„
Propions.-, Butters.-, Caprins.-Aether	3	„
Oenanthäther	4	„
Basen, Amine	»	„[3])

Während die gewöhnlichen Branntweine als Nebenprodukt der alkoholischen Gärung durchweg Isobutylalkohol enthalten, war hier der normale Butylalkohol aufgefunden worden, und Ordonneau glaubte hierin einen charakteristischen Unterschied zwischen der Branntweingärung und der Weingärung erblicken zu können. Das hat sich aber bei weiteren Untersuchungen, die E. Claudon und E. Ch. Morin[4]) anstellten, nicht bestätigt. Dieselben vergoren eine mit Hefeabkochung (als Nährsubstrat) versetzte Auflösung von 100 kg Zucker in 500 l Wasser unter Fernhaltung fremder Keime mit der Hefe eines 1885er weissen Charenteweines. Das erhaltene Produkt war von weinigem Geruch und enthielt insgesamt folgende Bestandteile:

---

[1]) Comptes rendus **95**, p. 94, 1882.
[2]) Comptes rendus **102**, p. 217, 1886.
[3]) Das Zeichen » steht im Original.
[4]) Comptes rendus **104**, p. 1109 u. 1187, 1887.

Digitized by Google

Aldehyd	Spuren
Aethylalkohol	50615 g
Normaler Propylalkohol	2,0 „
Isobutylalkohol	1,5 „
Amylalkohol	51,0 „
Oenanthäther	2,0 „
Isobutylenglykol (Sdp. 178—179°)	158,0 „
Glycerin	2120,0 „
Essigsäure	205,3 „
Bernsteinsäure	452,0 „

Normaler Butylalkohol war hier also nicht aufgefunden worden, wohl aber Isobutylalkohol. Um den Widerspruch zwischen diesem ihrem Befunde und dem von Ordonneau aufzuklären, untersuchten Claudon und Morin nochmals die von dem Genannten erhaltenen und ihnen überlassenen Fraktionen. Sie fanden hiebei auch in Ordonneaus Material, in Uebereinstimmung mit ihrem eigenen Versuche, geringe Mengen Isobutylalkohol auf, bestätigten jedoch, dass neben diesem, und zwar in der Hauptsache, auch der normale Butylalkohol vorkam. Ordonneaus Cognac hatte auch auf je 1 hl Alkohol 117,4 g Buttersäure enthalten und war überhaupt von schlechter Qualität gewesen. Claudon und Morin nehmen daher an, dass er aus einem kranken Weine destilliert worden war und glauben festgestellt zu haben, dass unter den Produkten der regelrechten Weingärung nur der Isobutylalkohol sich findet, dass dagegen in kranken Weinen auch der normale Butylalkohol vorkommen könne.

Es verdient noch besondere Erwähnung, dass durch diese Versuche das Vorkommen des von Henninger aufgefundenen Isobutylenglykols bestätigt wurde.

In den eben besprochenen Arbeiten ist auch der Acetaldehyd als normales Gärungsprodukt mit aufgeführt. Sein Vorkommen im Weine ist wiederholt von anderer Seite bestätigt worden [1]), namentlich hat Roeser eingehende Studien darüber angestellt. In 25 Verschnittweinen des Handels fand er 0,001 bis 0,004 g in 100 ccm Wein auf, 5 andere Proben enthielten 0,0001 bis 0,016 g davon in 100 ccm. Ferner konnte er nachweisen, dass er auch bei der Vergärung sterilisierten Mostes und sterilisierter Zuckerlösungen entsteht und dass die Menge, in der er sich bildet von der Heferasse, der Hefemenge

[1]) E. J. Maumené, Traité du travail des vins. 2 éd. 1874, p. 93. C. Weigelt, Oenologischer Jahresbericht 5, p. 126, 1882. M. Ripper, Journ. f. prakt. Chemie [2], 46, p. 457, 1892. M. Roeser, Annales de l'Institut Pasteur 7, p. 41—49, 1893.

Digitized by Google

und dem Nährstoffgehalt der gärenden Flüssigkeit, sowie von der Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs abhängt. Dagegen blieb die Frage offen, ob der Aldehyd durch direkte Oxydation des Alkohols oder durch fermentative Spaltung des Zuckers oder durch eine Einwirkung der Hefe auf andere organische Substanzen sich bildet. Ein Teil des Aldehyds soll sich im Weine mit Aethylalkohol unter Wasserabspaltung zu Diäthylacetal (dem gewöhnlichen Acetal) $CH_3.CH:(O.C_2H_5)_2$ vereinigen.

Der Aldehydgehalt des Weines spielt eine wichtige Rolle bei den Vorgängen, die sich an das Schwefeln desselben knüpfen[1]). Die schweflige Säure, die beim Einbrennen der Fässer[2]) in den Wein gelangt, bleibt nur zum kleinsten Teil frei als solche darin und geht zum weitaus grössten Teile in eine verhältnismässig stabile Verbindung mit dem Aldehyd über, während ein dritter, jedoch kleiner, Teil einer Oxydation zu Schwefelsäure anheimfällt. Die erwähnte Verbindung wurde von Schmitt und Ripper, die sie im Weine entdeckten, aldehydschweflige Säure genannt. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und ihre Entstehung soll nach den genannten Autoren von vorteilhaftem Einfluss auf die Herausbildung des Weinbouquets sein. Wie rasch die schweflige Säure im Weine die Verbindung mit Aldehyd eingeht, dafür mag folgende Versuchsreihe Rippers ein Beispiel liefern, bei der Proben desselben geschwefelten 1888er Geisenheimers zu verschiedenen Zeiten untersucht wurden.

	Gramm in 100 ccm Wein	
	Freie SO_2	An Aldehyd gebundene SO_2
24. April 1889	0,0273	0,0061
15. Mai 1889	0,0176	0,0111
31. Mai 1889	0,0126	0,0115
4. Juli 1889	0,0104	0.0118

Nach Schmitt übt die aldehydschweflige Säure andere physiologische Wirkungen aus, als die freie schweflige Säure und muss

[1]) M. Ripper, Journ. f. prakt. Chemie [2], **46**, p. 428—473, 1892; Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, p. 12 u. 35, 1895. C. Schmitt, Die Weine des herzoglich nassauischen Kabinettskellers. Berlin 1893, p. 34, 57, 62 ff., 97. E. Mach, Weinlaube **25**, p. 99, 1893. W. Seifert, Chemiker-Zeitung **17**, Repert. p. 156, 1893. E. Rieter, daselbst **18**, Repert. p. 328, 1894. F. Schaffer u. A. Bertschinger, daselbst **18**, Repert. p. 284, 1894.

[2]) Vergl. S. 92.

Digitized by Google

daher bei der Beurteilung der Weine gesondert berücksichtigt werden. Das haben auch Schaffer und Bertschinger bestätigt und im Anschluss an umfassende Versuchsreihen die Norm aufgestellt, dass die gewöhnlichen Weine an gesamter schwefliger Säure (also freier + aldehydschwefliger) nicht mehr als 0,02 g in 100 ccm, an freier nicht mehr als 0,002 g in 100 ccm enthalten sollen. Wie zahlreiche seitdem ausgeführte Analysen zeigen, entsprechen die Handelsweine fast immer diesen Anforderungen.

Aus den oben mitgeteilten Versuchen von Ordonneau und von Claudon und Morin ergibt sich, dass im Weine neben dem „Oenanthäther" noch eine grosse Reihe anderer flüchtiger Säureester vorkommen. Daneben finden sich ferner, und zwar in relativ grösserer Menge, auch nichtflüchtige Ester. Die nähere chemische Natur derselben ist jedoch noch nicht festgestellt. Man hat wohl nicht mit Unrecht die Entstehung beider durch Einwirkung der freien Säuren auf den Alkohol während der Lagerung des Weines zu erklären versucht und misst ihrer Gegenwart einen Teil der spezifischen Geschmackeigenschaften bei[1]). Die ersten ziemlich rohen Versuche zur quantitativen Bestimmung der Ester im Wein machte Berthelot; er fand dabei ihre Menge zwischen 0,003 und 0,008 % schwankend. Eine wesentlich bessere Methode ist neuerdings von Schmitt[2]) angegeben worden. Um ein Mass für die Menge der vorhandenen Ester zu gewinnen, bestimmt er die zu ihrer Verseifung nötige Anzahl $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge und bezeichnet dieselbe, bezogen auf 100 ccm Wein, als „Esterzahl". Schmitt fand nach seinem Verfahren bei 51 sehr alten rheingauer Ausleseweinen die Esterzahl der flüchtigen Ester zwischen 1,56 und 5,04, diejenige der nichtflüchtigen zwischen 11,88 und 48,88; nach Barth lagen bei vier elsässer Weinen die entsprechenden Werte zwischen 2,45 und 5,40 bezw. zwischen 13,68 und 20,78. Will man sich ein ungefähres Bild davon machen, welchen Prozentgehalten diese Zahlen entsprechen können, so kann man die Esterzahl der flüchtigen Ester auf die äquivalente Menge Essigäther,

---

[1]) G. J. Mulder, Die Chemie des Weines. Deutsch von K. Arenz, Leipzig 1856, p. 320—348. Berthelot, Journ. f. prakt. Chemie **92**, p. 243 bis 246, 1864.

[2]) Die Weine des herzoglich nassauischen Kabinettskellers. Berlin 1893, p. 60 ff. Vergl. auch E. Mach, Weinlaube **25**, p. 98, 1893. W. Seifert, Chemiker-Zeitung **17**, Repert. p. 156, 1893. M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel **1**, p. 162, 1894.

Digitized by Google

diejenige der nichtflüchtigen Ester auf Weinsäureäthyläther umrechnen und man findet dann, dass die oben angeführten Weine enthalten:

Flüchtige Ester . . .	0,014—0,048 g in 100 ccm
Nichtflüchtige Ester .	0,122—0,503 „ „ „

Schmitt glaubte zwischen dem Bouquet und dem Geschmack eines Weines einerseits und der Esterzahl der flüchtigen Ester andererseits eine innige Beziehung aufgefunden zu haben, derart, dass die letztere um so höher ist, von je hervorragenderer Qualität die ersteren sind. Seifert zeigte jedoch, dass diese Annahme nicht zutrifft.

Wir müssen nunmehr noch eines Alkohols gedenken, des Mannits, der sich zwar nur in kranken Weinen, dann aber auch bis zu recht beträchtlichen Mengen findet. Es scheinen zwei wesentlich verschiedene Krankheiten des Weines zu existieren, die zwar beide zur Bildung von Mannit führen, die sich aber in allen anderen Beziehungen deutlich unterscheiden. Ich halte sie unter den Namen der „schleimigen Gärung" und der „Mannitgärung" auseinander.

Die schleimige Gärung[1]), auch „graisse", „Zäh-" oder „Langwerden" genannt, tritt namentlich bei leichten Weissweinen auf. Dieselben verlieren ihre Durchsichtigkeit, schmecken schal, und wenn man sie ausgiesst, so ziehen sie Fäden; auch enthalten sie häufig einen schleimigen Bodensatz. Die Ursache aller dieser Erscheinungen ist eine eigenartige Zersetzung des Zuckers, die durch ein spezifisches Ferment veranlasst wird, das nach Pasteur in Gestalt rosenkranzartig aneinander gereihter Kügelchen von weniger als 1 μ Durchmesser auftritt. 100 Teile Zucker zerfallen unter der Einwirkung dieses Mikroorganismus in 51,09 Teile Mannit, 3,41 Teile Kohlensäure und 45,5 Teile einer wenig bekannten gummiartigen Substanz, die Viscose genannt wird, und die das Fadenziehen des Weines verursacht, bezw. den erwähnten Bodensatz bildet. Die Viscose kann durch Alkohol gefällt werden; sie besitzt dieselbe prozentische Zusammensetzung und dasselbe spezifische Drehungsvermögen, wie lösliche Stärke. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in Dextrin und Dextrose gespalten, bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure liefert sie keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure. Sie ist wahrscheinlich identisch mit dem von Scheibler etwas näher studierten

[1]) L. Pasteur, Liebig-Kopps Jahresbericht 1861, p. 728. Études sur le vin. 2. éd. Paris 1875, p. 57—62. C. Scheibler, Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie **24**, p. 309, 1874. H. van Laer, Mémoires publiés par l'Acad. roy. de Belgique **48**, 1889. E. Kramer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-naturw. Kl. **98**, Abt. IIb, p. 358—396, 1889.

Digitized by Google

Dextran, welches von diesem aus Rübensäften isoliert wurde, die einer schleimigen Gärung anheimgefallen waren. Zuweilen beobachtet man ein Langwerden des Weines, wenn man dem Moste Zucker zugesetzt hat, ohne für eine gehörige Auflösung desselben Sorge zu tragen. Die Frage ist noch offen, ob die so entstehende Schleimbildung mit der eben besprochenen gleichartig ist.

Bei der Mannitgärung[1]) ist von der Bildung einer schleimigen Substanz nichts zu beobachten, vielmehr wird der Zucker durch die fermentative Thätigkeit kleiner Kurzstäbchen in Mannit, Milchsäure und Essigsäure übergeführt, und zwar die Lävulose wesentlich schneller, als die Dextrose. 100 g Lävulose liefern dabei 72,0 g Mannit, 10,1 g Milchsäure und 15,1 g Essigsäure. Derartige Weine enthalten infolgedessen bedeutende Mengen dieser Säuren und besitzen einen sauersüssen Geschmack. Gayon und Dubourg fanden bis zu 3,15 g Mannit in 100 ccm Wein und daneben 1,466 g freie Säuren (berechnet als Weinsäure) und 0,661 g flüchtige Säuren (berechnet als Essigsäure). Mit der durch die Bildung dieser Säuren vermehrten Acidität nimmt die Mannitgärung an Intensität ab und kommt schliesslich ganz zum Stillstand; ebenso bei zunehmendem Alkoholgehalte des gärenden Mostes. Sie wird wesentlich öfter bei Rotweinmaischen beobachtet als bei Weissweinmosten; am häufigsten hat man sie bei roten Algierweinen bemerken können.

Unter den Säuren, die im Weine vorkommen, sind Aepfelsäure und Weinsäure die wichtigsten. Es ist bereits wiederholt hervorgehoben worden, dass die Acidität des Weines zu ihrem grössten Teil durch freie Aepfelsäure verursacht wird. Exakte Bestimmungen des Gehaltes daran liegen noch nicht vor, da es an einer hinreichend genauen analytischen Methode fehlt; man wird aber der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man annimmt, dass Weine von normalem Säuregehalt 0,3 bis 0,4 g Aepfelsäure in 100 ccm enthalten. Die Aepfelsäure tritt, ausser im freien Zustande, auch noch im gebundenen auf.

Freie Weinsäure kommt, wie gleichfalls schon erwähnt wurde, nur ausnahmsweise im Weine vor. Ihr Auftreten beschränkt sich fast nur auf die Produkte aus unreifen oder aus aschearmen Trauben. Wo sie sich findet, beträgt ihre Menge höchst selten mehr als $^1/_6$ der freien Säuren des Weines[2]). Im gebundenen Zustande ist die Wein-

[1]) U. Gayon u. E. Dubourg, Annales de l'Institut Pasteur 8, p. 108, 1894.

[2]) Vergl. J. Nessler und M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, p. 61, 1882.

Digitized by Google

säure dagegen ein Bestandteil aller reinen Traubenweine und kann nur in solchen Produkten völlig fehlen, aus denen sie durch rücksichtslose Eingriffe, wie beim Entsäuern und beim Gipsen[1]), ausgefällt wurde. Der grösste Teil der gebundenen Weinsäure findet sich in Form des sauren Kaliumsalzes, des Weinsteins. Die Menge desselben kann zwischen 0,05 und 0,45 g in 100 ccm Wein schwanken, liegt aber meist zwischen 0,15 und 0,25 g. Obwohl sie im speziellen Falle von dem Lösungsvermögen bei Kellertemperatur abhängig ist, so wird der Wein dennoch nur in den seltensten Fällen eine gesättigte Lösung von Weinstein darstellen. Ist die Temperatur des Kellers nicht konstant, kühlt sich also der darin lagernde Wein ab, so wird Weinstein aus ihm auskrystallisieren, und kann sich dann bei späterer Temperaturzunahme nur sehr langsam, und kaum jemals vollständig, darin wieder auflösen. Geringe Mengen Weinsäure kommen im Wein auch an andere Basen, namentlich an Kalk, gebunden vor.

Die Weinsäure des Weines ist die gewöhnliche Rechtsweinsäure. Kayser[2]) hat von einigen apulischen Weinen angegeben, dass sie Traubensäure enthalten, jedoch die Gründe nicht mitgeteilt, auf die sich seine Annahme stützt. Eine kritische Nachprüfung derselben ist deshalb unmöglich. Uebrigens setzt auch Maumené[3]) voraus, dass Traubensäure im Weine vorkommt, weil sie aus den Mutterlaugen des die Fässer inkrustierenden Rohweinsteins erhalten worden sein soll.

Als normales Gärungsprodukt ist natürlich auch die Bernsteinsäure[4]) ein regelmässiger Bestandteil des Weines. Rau fand nach zuverlässiger Methode in gewöhnlichen Weinen 0,032 bis 0,086 g in 100 ccm; auch die von ihm untersuchten Süssweine hielten sich in diesen Grenzen, nur ein herber Tokayer enthielt 0,151 g. Die etwas höheren Angaben der älteren Autoren sind mit Hilfe minder genauer Analysenverfahren gewonnen.

Die Essigsäure findet sich im Weine in Mengen von einigen Hundertstel Prozenten. Sie ist zweifellos in diesem Masse ein normales Nebenprodukt der alkoholischen Gärung, denn man hat ihre Bildung bei zahlreichen Gärversuchen mit sterilisiertem Most und rein gezüchteter Hefe beobachtet. Aber wir dürfen hierin nicht die einzige

---

[1]) Vergl. S. 151.

[2]) Repert. d. analyt. Chemie 8, p. 69, 1888.

[3]) Traité du travail des vins. 2. éd. Paris 1874, p. 119.

[4]) J. Macagno, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 8, p. 257, 1875. R. Kayser, Repert. d. analyt. Chemie 1, p. 209, 1881. A. Rau, Archiv für Hygiene 14, p. 225—242, 1892.

Digitized by Google

Quelle der Essigsäure im Weine erblicken. Wir wissen es bereits, dass dem Weine auf dem ganzen Wege seiner Entwickelung die Gefahr droht, durch das Ferment einer spezifischen Essiggärung verdorben zu werden[1]). Dasselbe besteht aus rosenkranzartig aneinander gereihten Gliedern, die 1,5 μ breit und 3 μ lang und in der Mitte etwas eingeschnürt sind; sein botanischer Name ist Mycoderma aceti. Gelingt es diesem Ferment, zur Entwickelung zu kommen, die von uns schon beschriebenen hautartigen Kolonien auf der Oberfläche des Weines zu bilden, so greift es sofort unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs den Alkohol an. Die Menge dieses Bestandteiles geht dann zurück, er wird zu Kohlensäure und Essigsäure oxydiert und der Gehalt an letzterer wächst merklich an. Schafft man dem Ferment günstige Lebensbedingungen, wie das in den Essigbildnern der Weinessigfabriken geschieht, so hält es gar nicht schwer, den ganzen vorhandenen Alkohol dieser Oxydation zuzuführen. Ist gar kein Alkohol mehr übrig, so bemächtigt sich die Mycoderma der neu gebildeten Essigsäure und verbrennt diese zu Kohlensäure. Bis zu diesen extremen Fällen kommt es natürlich kaum unter den Bedingungen, die bei der Weinbereitung herrschen, selbst wenn man alle gebotene Vorsicht ausser Acht lässt; aber auch hier können der Alkoholrückgang und die Essigsäurebildung schon recht deutlich werden. Solche kranken Weine schmecken sauer und zusammenziehend, sie besitzen auch den charakteristischen Essiggeruch. Man nennt sie essigstichig.

Nach der Ansicht der namhaftesten deutschen Oenochemiker[2]) muss man einen Weisswein als stichig bezeichnen, wenn er mehr als 0,12 g flüchtige Säuren (berechnet als Essigsäure) in 100 ccm, einen Rotwein dann, wenn er mehr als 0,16 g in 100 ccm enthält. Weissweine mit mehr als 0,08 g, Rotweine mit mehr als 0,12 g in 100 ccm sind bereits als zum Stiche geneigt anzusehen. Selbstverständlich sind aber bei der Beurteilung auch die sonstigen Verhältnisse der Weine zu berücksichtigen; namentlich scheinen die billigeren italienischen Weine (besonders die roten), die in den letzten Jahren so massenhaft nach Deutschland gekommen sind, eine Ausnahmestellung zu beanspruchen. Diese Produkte überschreiten zu einem namhaften Teile in ihrem

---

[1]) Pasteur, Études sur le vin. 2 éd. Paris 1873, p. 12—31. Derselbe, Der Essig. Deutsch von E. Borgmann, Braunschweig 1878.

[2]) Bericht über d. 9. Versamml. d. freien Vereinigung bayerischer Vertreter d. angew. Chemie. Berlin 1890, p. 9.

Digitized by Google

Gehalt an flüchtigen Säuren die vorstehenden Grenzzahlen[1]); sie enthalten bis zu 0,280 g flüchtige Säuren in 100 ccm, jedoch ohne in ihrem Geschmackcharakter als stichig zu erscheinen. Die betreffenden Weine sind meist ziemlich reich an Extraktstoffen, namentlich enthalten die roten unter ihnen recht erhebliche Tanninmengen, und es scheint, dass infolge dessen der Geschmack nach Essigsäure bei ihnen noch nicht zum Vorschein kommt.

Barth[2]) hat angedeutet, dass in Weinen, die, ohne stichig zu schmecken, einen hohen Gehalt an flüchtigen Säuren besitzen, ein Teil der letzteren in Esterbindung vorhanden sein könne. Das würde voraussetzen, dass diese Ester durch die Operationen, welche man bei der analytischen Bestimmung der flüchtigen Säuren vornimmt, bereits gespalten werden, denn nur so könnte es geschehen, dass sie als flüchtige Säuren mit bestimmt werden. Die Frage erfordert nach dieser Richtung noch eine experimentelle Untersuchung.

Die Pilzhaut auf der Oberfläche kranker Weine besteht in der Regel nicht nur aus dem Essigferment, sondern in ihr finden sich fast immer — und meist sogar in überwiegender Menge — zahllose Zellen eines anderen Mikroorganismus, der Mycoderma vini oder des Kahmpilzes[3]). Nach ihm nennt man diese hautförmigen Kolonien gewöhnlich Kahmhäute. Auch dieses Ferment übt intensive oxydierende Wirkungen aus, deren Folgen im konkreten Falle sich zu denen der Essiggärung hinzugesellen. Für sich betrachtet äussern sie sich in einer Oxydation des Alkohols, die hier aber von Anbeginn viel energischer ist und direkt bis zur Bildung von Kohlendioxyd und Wasser fortschreitet. Gleichzeitig werden auch fast sämtliche Extraktbestandteile des Weines mit einziger Ausnahme — wie es scheint — des Weinsteins angegriffen und für den Stoffwechsel des rapide sich vermehrenden Fermentes verbraucht. Der Wein wird dabei dickflüssig, sein Geschmack wird fade und unangenehm und die Menge aller seiner Bestandteile geht zurück. Die folgenden Zahlen geben nach Schaffer unter A die Analyse eines Waadtländer Weiss-

---

[1]) C. Portele, Weinlaube **10**, p. 319, 1878. J. Briosi, Oenolog. Jahresbericht **6**, p. 123, 1883. C. Amthor, Chemiker-Zeitung **14**, p. 869, 1890. E. Niederhäuser, Pharm. Zentralhalle **32**, p. 15, 1891. H. Eckenroth, Chemische Rundschau, 1896, p. 103. J. Nessler, Weinbau u. Weinhandel **15**, p. 25, 1897. A. Borntträger u. G. Paris, Chemiker-Zeitung **21**, p. 285, 1897.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 164, 1894; **3**, p. 34, 1896.

[3]) Pasteur a. a. O. A. Schultz, Annalen der Oenologie **7**, p. 115—147, 1878. F. Schaffer, Weinlaube **24**, p. 65, 1892.

Digitized by Google

weines in seiner ursprünglichen Beschaffenheit und unter B diejenige desselben Weines 3 Monate nach der Impfung mit einer Reinkultur von Mycoderma vini:

	Gramm in 100 ccm	
	A	B
Spezifisches Gewicht	0,9956	0,9962
Alkohol	6,6	5,7
Extrakt	1,810	1,490
Mineralstoffe	0,180	0,170
Freie Säuren, ber. als Weinsäure	0,660	0,450
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	0,114	0,048
Nichtflücht. Säuren, ber. als Weinsäure	0,517	0,390
Weinstein	0,245	0,245

In diesem Falle war auch die Menge der flüchtigen Säuren zurückgegangen, weil mit einer Reinkultur gearbeitet wurde. In Wirklichkeit wird sie sich aber bei kahmigen Weinen vermehren, weil da, wo sich eine Kahmhaut entwickeln kann, fast immer auch das Essigferment seine Thätigkeit auszuüben vermag. Mit fortschreitender Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren wird es sogar den Kahmpilz allmählich in den Hintergrund drängen können.

Dem Kahm und dem Essigstich wird am wirksamsten durch das Schwefeln vorgebeugt. Ist er eingetreten, so ist eine Abstumpfung des Uebermasses der flüchtigen Säuren in dem kranken Weine durch Entsäuerungsmittel nicht ratsam. Man kann dazu nur Alkalicarbonate benutzen, deren Anwendung dann eine beträchtliche Vermehrung des Mineralstoffgehaltes zur Folge hätte. Kohlensaurer Kalk würde zunächst alle Weinsäure ausfällen und die Essigsäure unberührt lassen, ist also nicht brauchbar.

Man nimmt allgemein an, dass Essigsäure die einzige flüchtige Säure sei, die im gesunden Weine vorkommt. Dem gegenüber liegt eine Angabe von Duclaux[1]) vor, derzufolge $^1/_{15}$ bis $^1/_{12}$ der flüchtigen Säuren des Weines aus Buttersäure bestehen soll. Ferner sollen alle Weine ziemlich konstant Valeriansäure bis zu 0,001 g in 100 ccm, sowie Spuren einer höheren Fettsäure enthalten. Diese Mitteilungen scheinen bisher von anderer Seite noch nicht bestätigt worden zu sein; im Gegenteil, Claudon und Morin konstatierten bei ihrem oben erwähnten Gärversuche ausdrücklich, dass neben Essigsäure keine andere flüchtige Fettsäure aufzufinden war.

Dagegen finden sich höhere flüchtige Fettsäuren reichlich in

[1]) Moniteur scientifique [3], 4, p. 555, 1874.

Digitized by Google

Weinen, die von einer Krankheit befallen sind, welche man das „Umschlagen" nennt[1]). Unter dem Einfluss eines bestimmten Mikroorganismus — oder vielleicht auch mehrerer verschiedener — wird namentlich die Weinsäure zerstört. Die Einwirkung geht sogar so weit, dass auch die Weinsteininkrustationen der Fässer in Mitleidenschaft gezogen werden und die daraus entstandenen Zersetzungsprodukte, sowie das Kali derselben in den Wein übergehen. So erklärt es sich, dass z. B. in einem von Schultz beobachteten Falle der Kaligehalt des Weines von 0,064 auf 0,220 g in 100 ccm stieg. Auch das Glycerin, der Gerbstoff und der Farbstoff, sowie die Stickstoffverbindungen des Weines fallen fast vollständig der Zersetzung anheim, während der Alkoholgehalt nahezu unverändert bleibt. Die Weissweine, sowohl wie die Rotweine werden braun, trüben sich in eigenartiger Weise (werden „staubig", wie man sagt) und nehmen einen sonderbaren „Kochgeruch", sowie säuerlichen, schwach bitteren Geschmack an. Die entstehenden Zersetzungsprodukte sind nicht in allen Fällen dieselben. Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure werden fast immer beobachtet, daneben auch Kohlensäure und Ammoniak. In einzelnen Fällen zeigten sich, offenbar infolge von Neubildung, grosse Mengen Bernsteinsäure; im Gegensatz dazu war in anderen die Gärungsbernsteinsäure zerstört worden, dafür fand sich Propionsäure vor. Auch Valeriansäure, Caprylsäure und Tartronsäure, sowie geringe Mengen freien Wasserstoffs konnten unter Umständen nachgewiesen werden. Infolge all dieser Neubildungen steigt der Gehalt an flüchtigen Säuren ganz ausserordentlich an, z. B. nach Schultz in einem Falle von 0,154 g auf 0,756 g in 100 ccm (berechnet als Essigsäure).

Reusch[2]) beschrieb eine Weinkrankheit, bei der das Glycerin des Weines verschwindet, und sich dafür eine entsprechende Menge Ameisensäure einstellt. Er nimmt an, dass sich neben dieser noch Aethylenglykol gebildet habe, entsprechend der Gleichung:

$$CH(OH):(CH_2.OH)_2 + O = H.COOH + (OH).CH_2.CH_2(OH).$$

Es lässt sich jedoch nicht ersehen, ob er das Glykol wirklich nachgewiesen hat.

Entsprechend dem Essigstich, gibt es auch einen Buttersäure-

---

[1]) L. Pasteur, Études sur le vin. 2 éd. Paris 1878, p. 31—57. A. Schultz, Weinlaube **9**, p. 303, 1877. A. Gautier, Comptes rendus **86**, p. 1338, 1878. E. Kramer, Landwirtsch. Versuchsstationen **37**, p. 325—346, 1890.

[2]) Chemiker-Zeitung **18**, Repert. p. 328. 1894.

Digitized by Google

und einen Milchsäurestich. Er entsteht, wenn es den spezifischen Fermenten der Buttersäure-, bezw. der Milchsäuregärung möglich gewesen ist, einen Teil des Mostzuckers anzugreifen. Mach und Portele[1]) beobachteten das Eintreten dieser Erscheinung wiederholt bei dem Moste aus Trauben, die infolge von Ueberschwemmung der Weingärten mit einer dünnen Schlammkruste überzogen waren. Der Schlamm enthielt namhafte Mengen kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia. Infolgedessen wurde beim Keltern die Acidität des Mostes zum grössten Teile abgestumpft und dadurch in weiterer Folge die Hefe eines ihrer besten Abwehrmittel im Kampfe mit den fremden Mikroorganismen beraubt[2]). Ein aus solchem Moste gewonnener Wein enthielt 0,227 g Milchsäure und 0,015 g Buttersäure in 100 ccm.

Bereits Mulder hatte das Vorkommen von Fetten[3]) im Weine dargethan. Kulisch wies nach, dass es sich hier um echte Glyceride handelt, die als Nebenprodukte der Gärung entstehen. Das Fett der Weissweine besteht vorwiegend aus Myristinsäureglycerid, daneben finden sich geringere Mengen Oelsäureglycerid. In einem leichten Moselwein bestimmte Kulisch den Fettgehalt zu 0,005 g, in einem 1884er Geisenheimer Rotwein zu 0,010 g in 100 ccm. Oudemans hatte früher 0,006 % aufgefunden.

Im Anschluss an die Besprechung der Säuren erwähne ich, dass man manchmal Salicylsäure im Weine findet. Sie ist dann immer künstlich zugesetzt worden und soll als Konservierungsmittel dienen. Fahlbergs Saccharin (o-Anhydrosulfaminbenzoësäure), das man als Geschmackskorrigens für saure Weine einzuführen versuchte, habe ich in den letzten Jahren nicht mehr beobachtet. Die Anwendung beider Mittel wird durch das deutsche Weingesetz untersagt[4]).

Wir wenden uns nunmehr zu einer Besprechung des Weingerb-

---

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen 27, p. 305—323, 1890.

[2]) Vergl. S. 85.

[3]) G. J. Mulder, Die Chemie des Weines. Deutsch von K. Arenz. Leipzig 1856, p. 253. P. Kulisch, Landwirtschaftliche Jahrbücher 15, p. 421 bis 429, 1886.

[4]) In letzter Zeit ist die Anwendung von Fluorverbindungen, sowie von Abrastol (β-naphtolsulfosaurem Kalk) als Konservierungsmittel, ferner diejenige von Dulcin (Phenetol-Carbamid) als Süssstoff für die Kellerwirtschaft empfohlen worden. Soweit mir bekannt, hat man von diesen Substanzen bisher nur Fluorverbindungen wirklich in Handelsweinen aufgefunden. (Vergl. C. Amthor, Pharm. Zentralhalle 37, p. 111, 1896.)

Digitized by Google

stoffes oder Oenotannins[1]). Bereits frühere Untersuchungen über dasselbe, namentlich die von Gautier, liessen in dem Verhalten seiner Lösung gegen Eisenoxydsalze einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber der gewöhnlichen Gallusgerbsäure erkennen. Die letztere gibt mit dem genannten Reagens schwarzblaue, das Oenotannin dagegen flaschengrüne Färbungen. Heise hat nunmehr gezeigt, dass das Oenotannin ein Gemenge von mindestens drei verschiedenen Substanzen ist, und dass es neben dem in Aether löslichen, bisher nicht näher erforschten Körper, welcher die grüne Eisenreaktion gibt, auch noch wahre Gallusgerbsäure und Quercetin enthält.

Der Gerbstoff findet sich nicht im Traubensaft, sondern nur in den Schalen, Kernen und Kämmen; er wird also nur dann in wesentlichen Mengen in den Wein übergehen können, wenn die Maische nicht sogleich von den Trestern abgekeltert wurde. So erklärt es sich, warum die Weissweine im allgemeinen gerbstoffarm, die Rotweine gerbstoffreich sind. Ein ausreichendes Material betreffend den Gerbstoffgehalt der Weissweine ist nur in den Untersuchungen Barths über die letzten Elsässer und Lothringer Jahrgänge veröffentlicht. Danach schwankt er in diesen Produkten meist zwischen 0,001 und 0,005 g in 100 ccm, erreicht nur selten die Höhe von 0,01 g und noch seltener die von 0,015 g und 0,02 g in 100 ccm. Diese Zahlen beweisen die Richtigkeit des früher von Nessler und Barth aufgestellten Satzes, dass normal bereitete Weissweine niemals mehr als 0,03 g Gerbstoff in 100 ccm enthalten. Weine, die reicher daran sind müssen entweder längere Zeit über den Trestern gestanden haben, oder sie haben vor dem Schönen Tanninzusatz erhalten, und zwar mehr, als sich nachher mit dem Schönungsmittel wieder abgeschieden hat, oder sie sind Tresterweine. Wie hoch der Gerbstoffgehalt weisser Tresterweine ist, darüber lässt sich auf Grund der in der Litteratur vorhandenen Angaben noch kein ausreichendes Bild gewinnen, nach Barth[2]) soll er auf mehr als 0,1 g in 100 ccm steigen können. Mit

---

[1]) C. Neubauer, Annalen d. Oenologie **2**, p. 1—40, 1872. A. Salomon, daselbst **3**, p. 22—27, 1873. A. Gautier, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, p. 222, 1878. A. Girard, Compt. rend. **95**, p. 227, 1882. E. Mach, Weinlaube **14**, p. 279, 1882. J. Nessler u. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, p. 322, 1884. R. Heise, Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte **5**, p. 632, 1889. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 652—662, 1892; **33**, p. 700—707, 1894; **34**, p. 716—719, 1895.

[2]) In Böckmanns chemisch-technischen Untersuchungsmethoden. 3. Aufl. **2**, p. 363, 1893.

Digitized by Google

Beziehung auf die anderen, eben erwähnten Ursachen eines hohen Gerbstoffgehaltes im Weisswein sei angeführt, dass nach Mach ordinäre weisse Tiroler Tischweine, die fast durchweg auf den Hülsen vergoren waren, meist mehr als 0,1 g, zum grössten Teil 0,13 bis 0,20 g in 100 ccm enthielten.

In den Rotweinen findet sich meist 0,15 bis 0,25 g Gerbstoff in 100 ccm. Doch kommen sowohl wesentlich höhere, als auch bedeutend geringere Mengen vor. Ich selbst fand in schweren Bordeaux bis zu 0,4 g, Salomon in einem Krimweine 0,503 g und in einem kaukasischen Rotwein 0,638 g in 100 ccm. Andererseits beobachtete Barth bei roten Elsässer und Lothringer Weinen meistens weniger als 0,05 g, ja unter Umständen sogar nur 0,01 g in 100 ccm. Nach Nessler und Barth liegt bei gerbstoffarmen Rotweinen (mit 0,05 bis 0,10 g in 100 ccm) die Vermutung nahe, dass sie sogenannte Beerweine sind, d. h. ohne die Kämme vergoren wurden. Ein niedriger Gerbstoffgehalt im Rotwein kann aber auch die Folge oft wiederholter Schönungen mit Hausenblase, Gelatine oder Eiweiss sein.

Die roten Tresterweine sind, im Gegensatz zu den weissen, gerbstoffärmer, als die entsprechenden normalen Produkte. Das ist ohne weiteres verständlich, denn Rotweintrester stellen ein bereits extrahiertes Material dar, können also beim Aufguss und der Vergärung mit Zuckerwasser nicht mehr so viel Gerbstoff abgeben, wie zuvor an den darauf gärenden Most. Die folgende Tabelle gibt nach Girards Untersuchungen den Gerbstoffgehalt zusammengehörender roter Trauben- und Tresterweine an:

	Gramm in 100 ccm	
	Traubenwein	Tresterwein
Bordeaux, haut Médoc, Labarde . .	0,362	0,148
Burgund, Yonne, Épineuil	0,273	0,041
Cher, Montrichard	0,286	0,032
Hérault, Capestang	0,106	0,039
Isère, Tullein	0,266	0,120

Der Gerbstoff steht in Beziehung zu einigen Weinkrankheiten, vor allem zu dem sogenannten Schwarzwerden, das auf der Entstehung der schwarzen Verbindung mit Eisenoxyd beruht. Es tritt nur in säurearmen Weinen auf, weil die Verbindung bei Gegenwart grösserer Mengen freier Säuren sich nicht bildet. Ein Braunwerden (oder Rahnwerden) tritt leicht bei Weinen, die aus faulen Trauben (auch aus edelfaulen) gekeltert sind, ein, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen. Es ist auf eine Oxydationswirkung zurück-

Digitized by Google

zuführen, die sich auf gewisse, nicht näher bekannte Extraktivstoffe der faulen Beeren erstreckt.

Das Bitterwerden[1]) ist eine bei Rotweinen, namentlich bei den besseren französischen, ziemlich häufig vorkommende Krankheit. Man weiss, dass sie durch ein spezifisches Ferment veranlasst wird, aber es ist völlig unbekannt, welche chemische Substanz hiebei entsteht und den bitteren Geschmack veranlasst. Die in der älteren Litteratur sich findende Angabe, dass es Citronensäureäther sei, ist völlig aus der Luft gegriffen. Neubauer konnte nur nachweisen, dass der Gehalt eines bitter gewordenen roten Ahrweines an Gerbstoff von 0,231 g in 100 ccm auf 0,209 g gefallen war, somit eine Zersetzung dieses Bestandteils bei dem ganzen Vorgange mitzuwirken scheint. Eine Zunahme der freien Säuren während des Verlaufes der Krankheit, wie sie Pasteur beobachtet hatte, liess sich nicht erkennen.

Der natürliche Farbstoff des Rotweines ist wiederholt von namhaften Chemikern zum Gegenstand ihrer Studien gemacht worden, die freilich zunächst nur zu einer Kenntnis seines Verhaltens gegen die verschiedenartigsten Reagentien führten. Die Aufgabe seiner Darstellung in reinem Zustande ist erst in neuester Zeit von Heise[2]) gelöst worden. Derselbe konnte zunächst zeigen, dass im Rotwein zwei verschiedene Farbstoffe vorkommen, die er A und B nennt, und die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in schwach saurem Wasser, sowie in absolutem Alkohol trennen lassen. A ist in beiden Mitteln unlöslich, B dagegen löslich. Dieselben beiden Farbstoffe finden sich auch in den Heidelbeeren. Heise stellte sie aus letzteren in grösserer Menge dar und konnte an dem so gewonnen Materiale einige Versuche zur näheren chemischen Charakterisierung beider Farbstoffe ausführen.

Er erhielt hiebei den Farbstoff A in Gestalt eines dunkelrotbraunen Pulvers von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$, das in saurem Alkohol mit kirschroter Farbe löslich ist. Er liefert ein Bleisalz von der Formel $(C_{14}H_{13}O_7)_2Pb$. In alkalischer Lösung wird der Farbstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert, es bildet sich zunächst die Ver-

---

[1]) L. Pasteur, Études sur le vin. 2 éd. Paris 1878, p. 62—77, 272. C. Neubauer, Annalen d. Oenologie **2**, p. 25, 1872. B. Haas, Mitteilungen d. Versuchsstation in Klosterneuburg Heft **5**, p. 77—84, 1888.

[2]) Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte **5**, p. 618—637, 1889; **9**, p. 478—491, 1894.

Digitized by Google

bindung $C_{14}H_{14}O_8$, aus der dann unter Wasseraustritt die weitere $C_{14}H_{12}O_7$ entsteht, die sich in Gestalt brauner Flocken abscheidet. Dieselben geben bei der Kalischmelze neben anderen Reaktionsprodukten Protocatechusäure.

Der Farbstoff B ist ein rotviolettes Pulver von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_{12}$. Er ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, besonders leicht aber in saurem Wasser; seine neutralen Lösungen sind schwach rotviolett, die sauren intensiv rot gefärbt. Sein Bleisalz hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_{12}Pb$; sein Cadmiumsalz ist $(C_{20}H_{23}O_{12})_2Cd$. Beim Kochen mit verdünnter Säure zerfällt er im Sinne der Gleichung

$$C_{20}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_7$$

in Zucker und den Farbstoff A. B ist folglich ein Glykosid von A.

Auf diese Umsetzung ist zum Teil auch die bekannte Eigenschaft der Rotweine zurückzuführen, bei längerer Lagerung blässer zu werden und einen Teil des Farbstoffes unlöslich abzuscheiden. Die Spaltung von B erfolgt eben auch im Weine selbst und das dabei gebildete A muss wegen seiner geringen Löslichkeit ausfallen. Zu einem anderen Teile erfolgt die Ausscheidung jedoch zweifellos derart, dass der bei der Lagerung auskrystallisierende Weinstein gewisse Mengen des Farbstoffs mechanisch mit niederreisst.

Von der Anwendung fremder Farbstoffe zur Auffärbung zu heller Rotweine hat man namentlich früher viel Gebrauch gemacht. Man benützte dazu vorwiegend Hollunderbeeren, Kermesbeeren, Heidelbeeren, die chilenischen Macquibeeren, die getrockneten Blüten der schwarzen Malve, Kirschsaftextrakt und natürlich auch die verschiedensten Teerfarbstoffe. Auch die aus Rotweintrestern isolierte echte Rotweinfarbe wurde zu diesem Zwecke unter dem Namen Oenocyanin in den Handel gebracht. Die Anwendung von fremden Farbstoffen ist auch jetzt noch in gewissen Kreisen im Brauch; vielfach bedient man sich aber an deren Stelle der sehr dunklen südlichen Rotweine, in Deutschland namentlich der italienischen, von denen infolge ihrer grossen Farbentiefe relativ geringe Mengen schon genügen, ein zu helles Produkt in hinreichender Weise zu färben. Das deutsche Weingesetz gestattet sogar, dass Verschnitte solcher geeigneten Weine mit Weisswein ohne weiteres als „Rotwein“ in den Handel gebracht werden und hat so die Möglichkeit geschaffen, „im Inlande diejenigen Tischweine herzustellen, welche gegenwärtig in Frankreich durch Verschnitt gewonnen und von dort aus unter dem Namen Bordeaux in

Digitized by Google

den Handel gebracht werden“ [1]). Die Benützung der Kermesbeeren und der Teerfarbstoffe ist dagegen in § 1 des deutschen Weingesetzes verboten.

Die Kohlehydrate spielen im fertigen, regelrecht bereiteten Weine keine sehr bedeutende Rolle [2]). Zucker findet sich in merklicher Menge nur im Jungwein; im Verlaufe der Nachgärung verschwindet er dann völlig. Während im Most Dextrose und Lävulose sehr nahe im Verhältnis 1 : 1 sich finden, hat sich dieses Verhältnis bei den unvergorenen Zuckerresten des Jungweines fast immer derart verschoben, dass die letztgenannte Zuckerart bedeutend überwiegt. Diese Erscheinung steht damit im Zusammenhang, dass die meisten Heferassen anfangs die Dextrose wesentlich schneller vergären, als die Lävulose [3]). Obwohl dieses Verhältnis in den späteren Stadien der Gärung sich umzukehren pflegt, ist doch durch den anfänglichen Vorsprung der Dextrose so viel von ihr vergoren worden, dass unter den zurückbleibenden Zuckerarten die Lävulose bis zuletzt den Vorrang behält.

Auch der unvergorene Zuckerrest der mit Rohrzucker gallisierten Weine ist in bei weitem den meisten Fällen ein Gemisch von vorwaltender Lävulose mit Dextrose; unveränderten Rohrzucker wird man nur höchst selten darin vorfinden. Die Saccharose wird im Weine sehr rasch vollständig invertiert [4]); eine Erscheinung, die nur zu einem kleinen Teil durch die freien Säuren, vorwiegend aber durch ein aus der Hefe stammendes lösliches und infolgedessen in den Wein übergehendes Enzym, das Invertin, veranlasst wird. Diese Umwandlung ist in der Regel schon vollendet, wenn die Hauptgärung noch im vollen Gange ist. Nur in einzelnen Fällen können sich noch geringe Mengen unveränderten Rohrzuckers bis in das Nachgärungs-, bezw. Jungweinstadium hinüberretten.

Obwohl die fertig ausgegorenen gewöhnlichen Weine keinen Zucker mehr enthalten, besitzen sie dennoch die Fähigkeit Fehlingsche Kupferlösung zu reduzieren. Dieses Reduktionsvermögen des Weines

---

[1]) Amtliche Begründung zum Weingesetz.

[2]) Ausgenommen hiervon sind natürlich die Süssweine, die erst später besprochen werden.

[3]) Vergl. W. L. Hiepe, Journal of the federated Institutes of Brewing 1, p. 288—327, 1895.

[4]) B. Haas, Weinlaube 11, p. 146, 1879. Th. Omeis, Mitteilungen aus d. pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chemie d. Univers. Erlangen. Heft 2, p. 242—272, 1889.

Digitized by Google

gleicht etwa demjenigen einer 0,1%igen Invertzuckerlösung. Man trägt dem so erwiesenen Vorkommen (nicht näher bekannter) reduzierender Substanzen bei der Ermittlung des zuckerfreien Extraktes Rechnung, indem man bei zuckerhaltigen Weinen zu der Differenz zwischen Gesamtextrakt und dem mit Fehlingscher Lösung ermittelten Zuckergehalt den Korrekturwert 0,1 hinzuzählt[1]). Dieses Reduktionsvermögen des zuckerfreien Weines nimmt bei der Behandlung desselben mit verdünnten Säuren zu, und zwar um eine Menge, die 0,02 bis 0,03 g Invertzucker in 100 ccm entspricht[2]). Wir besitzen keine Kenntnisse darüber, ob diese Erscheinung auf einer Abspaltung von Zucker aus glykosidartigen Körpern beruht, oder auf eine kompliziertere Umwandlung von Extraktstoffen in reduzierende Substanzen zurückzuführen ist.

Die Jungweine mit ihrem vorwiegend aus Lävulose bestehenden Zuckerrest drehen die Ebene des polarisierten Lichtes um einen entsprechenden Betrag nach links. Die ausgegorenen Naturweine weisen dem gegenüber nur eine minimale Polarisationsdrehung auf, die für eine 200 mm lange Flüssigkeitsschicht zwischen $-0{,}3^\circ$ und $+0{,}3^\circ$ Wild schwankt, in sehr vielen Fällen aber $\pm 0^\circ$ beträgt. Diese geringe Drehung ist zum Teil auf die Gegenwart der Weinsäure, anderenteils aber auch auf diejenige mehrerer Kohlehydrate zurückzuführen, die zu den normalen Weinbestandteilen gehören. Darunter befinden sich zwei rechtsdrehende Substanzen[3]), die Béchamp zuerst zu isolieren versuchte und die er A und B nannte. A wurde durch direkte Alkoholfällung aus dem konzentrierten Weine erhalten, B aus der Bleifällung des Filtrates von A isoliert. Beide Substanzen sollen sich in Mengen von je 0,1 g in 100 ccm Wein finden. Der Körper A ist nach Chancel identisch mit dem normalen Gummi des Weines, das zuerst von Pasteur, namentlich aber später von Nivière und Hubert studiert wurde. Dieses Gummi hat ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]j = +23^\circ$, es gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 70 bis 75% Schleimsäure, bei der Inversion mit verdünnter Schwefel-

---

[1]) Vergl. S. 106, Anm. 2 u. S. 122, Anm. 1.

[2]) L. Medicus, Berichte über die Versammlungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie **7**, p. 138, 1889; **8**, p. 62, 1889. P. Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, p. 206.

[3]) A. Béchamp, Annalen d. Oenologie **6**, p. 372, 1877. L. Pasteur, Études sur le vin. 2 éd. Paris 1878, p. 293. G. Chancel, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **8**, p. 982, 1875. G. Nivière u. A. Hubert, Comptes rendus. **121**, p. 360, 1895.

Digitized by Google

säure Galactose, und bei der Reduktion Dulcit. Es ist also ein Galactan. Béchamps Substanz B besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]j = +38{,}2$ bis $43{,}2^0$; sonst ist nichts Näheres darüber bekannt.

Von den Kohlehydraten, die sich in abnormen Weinen finden können, haben wir die Viscose, sowie die stark rechtsdrehenden unvergärbaren Bestandteile des unreinen Stärkezuckers früher schon erwähnt[1]). In Rosinenweinen fand Jay[2]) eine linksdrehende Substanz auf, welche Fehlingsche Lösung reduzierte und schwergärig war, nach wiederholter Einsaat von Hefe aber schliesslich vollständig vergärte. Gelägerpressweine enthielten nach Herz und Amthor[3]) einen gummiartigen Körper, der mit Fehlingscher Lösung einen starken hellblauen, käsigen Niederschlag gab. Er ist höchst wahrscheinlich mit dem Hefegummi[4]) identisch, das man nach neueren Untersuchungen im wesentlichen als ein Mannan anzusehen hat.

Als ein Umsetzungsprodukt der Kohlehydrate entsteht bei langer Lagerung des Weines nach Förster[5]) möglicherweise Furfurol. Der Nachweis desselben im Weine selbst war jedoch nicht scharf; mit grösserer Deutlichkeit gelang er nur im Weindestillat, in diesem Falle war aber das Furfurol erst infolge der Destillation aus unvergorenen Zuckerresten entstanden.

Der Inosit, das Hexahydroxybenzol $C_6H_6(OH)_6$ ist ein regelmässiger Bestandteil des Weines. Er findet sich bereits im Moste vor und scheint aus diesem unverändert in den Wein überzugehen[6]).

Der Stickstoffgehalt[7]) der normalen Weine schwankt in der Regel zwischen 0,01 und 0,04 g in 100 ccm, er erreicht bei Weiss-

---

[1]) Vergl. S. 133 und 107.

[2]) Oenologischer Jahresbericht **3**, p. 131, 1880.

[3]) J. Herz, Repert. d. analyt. Chemie **5**, p. 209, 1885. C. Amthor, Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, p. 27.

[4]) O. Löw u. C. v. Nägeli, Liebigs Annalen **193**, p. 340, 1878. Fr. Hessenland, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie **42**, p. 671, 1892. E. Salkowski, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **27**, p. 499 u. 925, 1894.

[5]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, p. 322—324, 1882.

[6]) A. Hilger, Annalen der Oenologie **3**, p. 89, 1873. L. Rösler, Oenologischer Jahresbericht **5**, p. 150, 1882.

[7]) W. Klinkenberg, Zeitschrift für analyt. Chemie **23**, p. 514, 1884. L. Weigert, Mitteilungen d. Versuchsstation in Klosterneuburg. Heft **5**, p. 85 bis 146, Tab. 34, 1888. F. Lafar, Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 609—613. C. Amthor, daselbst 1890, p. 27.

Digitized by Google

weinen selten mehr als 0,06 g, bei Rotweinen selten mehr als 0,09 g in 100 ccm. Nur Gelägerpressweine zeichnen sich durch einen auffallend hohen Stickstoffgehalt aus; Amthor fand in neun solchen Produkten Stickstoffmengen, die zwischen 0,131 und 0,195 g in 100 ccm schwankten, Weigert beobachtete sogar 0,214 g Stickstoff in 100 ccm Presswein. Diese hohen Zahlen erklären sich zweifellos dadurch, dass infolge einer Art Selbstzersetzung der Hefe sich lösliche Stickstoffverbindungen bilden. In einzelnen Fällen sind bei Weinen, die angeblich normal bereitet waren, Werte von ähnlicher Höhe beobachtet worden, so von Lafar bei sieben mährischen Weissweinen 0,240 bis 0,401 g Stickstoff in 100 ccm, und von Klinkenberg bei einem Saarwein 0,122 g in 100 ccm. Auf welche besonderen Verhältnisse diese abnormen Zahlen zurückzuführen sind, lässt sich nicht ersehen.

Der grösste Teil der Stickstoffsubstanzen des Weines ist in kochendem 75%igem Alkohol löslich; Weigert fand bei 16 Untersuchungen, dass 42,5 bis 89,4%, im Mittel 68,7% des vorhandenen Stickstoffes in Lösung gingen. Diese grosse Löslichkeit beweist, dass die Stickstoffverbindungen des Weines nur zum kleinsten Teil Eiweisskörper sind. Ueber ihre eigentliche Natur ist jedoch noch nicht viel bekannt. Kayser[1]) behauptet in einem Pfälzer Weisswein Xanthin und Sarkin (Hypoxanthin) mit Sicherheit nachgewiesen zu haben. Oser[2]) vermutet, dass ein stickstoffhaltiges Alkaloid von der Formel $C_{13}H_{20}N_4$, welches er aus den Produkten der Gärung von Rohrzuckerlösung mit Presshefe isolierte und durch ein krystallisierendes Goldchlorid-Doppelsalz charakterisierte, auch im Weine vorkommt.

Sicherer sind die Nachrichten über den Nachweis von Trimethylamin im Wein. Ludwig[3]) gewann es in Form seines Platinchlorid-Doppelsalzes aus den Produkten der Destillation dreier verschiedener Weine mit Natronlauge, und auch Nessler und Barth stellten fest, dass man beim Erhitzen von Weinextraktstoffen mit Baryt einen auffallenden Geruch nach Trimethylamin wahrnimmt. Vermutlich wird die Base ein Spaltungsprodukt sein, das sich erst unter der Einwirkung des Alkalis oder des Baryts gebildet hat.

---

[1]) Repert. d. analyt. Chemie **1**, p. 294, 1881.

[2]) Sitzungsber. d. math.-naturw. Klasse der Wiener Akad. **56**, II. Abt., p. 489—495, 1867.

[3]) Sitzungsber. d. math.-naturw. Klasse der Wiener Akad. **56**, II. Abt., p. 287—289, 1867. Vergl. auch J. Nessler u. M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, p. 48, 1882.

Digitized by Google

Ammoniak[1]) findet sich fast in jedem Weine. Der Gehalt 17 normaler Produkte — weisser sowohl, als rother — schwankte nach Amthor zwischen 0,0006 und 0,0076 g NH_3 in 100 ccm. Aehnliche Werte hatte früher Ulbricht gefunden. Wesentlich grössere Mengen, 0,0057 bis 0,0339 g in 100 ccm, beobachtete dagegen Kiticsán bei sechs Ungarweinen; leider fehlen nähere Mitteilungen über die sonstige Zusammensetzung dieser zum Teil abnorm ammoniakreichen Produkte. Nach Amthor kommen grosse Mengen Ammoniak, nämlich 0,0177 bis 0,0343 g in 100 ccm nur bei Pressweinen vor. Es findet sich darin teilweise in der Form von Ammonweinstein, $CH(OH).COOH$
$|$
$CH(OH).COO.NH_4$.

Salpetersäure[2]) kommt in Naturweinen nicht vor, sie kann jedoch in gallisierte Weine gelangen, wenn das zum Verdünnen des Mostes benutzte Wasser sie enthielt. Sie wird in der That in solchen Produkten nicht selten beobachtet, doch verschwindet sie zuweilen bei längerer Lagerung wieder aus denselben, wahrscheinlich infolge von Reduktion durch Bakterien. Uebrigens kann bereits durch das Schwenken der Fässer mit stark nitrathaltigem Wasser eine nachweisbare Menge Salpetersäure dem später darin lagernden Weine zugeführt werden.

Ueber den Aschengehalt des Weines und über seine Beziehungen zum Gesamtextrakt haben wir schon ausführlich gesprochen. Die Weinasche besteht hauptsächlich aus Kaliumcarbonat, geringen Mengen Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat und aus Phosphaten und Sulfaten. Ihre quantitative Zusammensetzung ist in der Regel etwa die folgende:

SiO_2	1 %
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1 „
CaO	4 „
MgO	6 „
K_2O	40 „
Na_2O	2 „
Cl	2 „
SO_3	10 „
P_2O_5	16 „
CO_2	18 „

[1]) R. Ulbricht, Annalen der Oenologie **3**, p. 59 u. 391, 1873. S. Kiticsán, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, p. 1179, 1883. C. Amthor, Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, p. 27—29.

[2]) E. Egger, Archiv für Hygiene **2**, p. 373—380, 1884. E. Borgmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, p. 184—187, 1888.

Digitized by Google

Diese Zahlen können natürlich nur ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung der normalen Weinasche geben. Abweichungen bis zu mehreren Prozenten nach unten oder nach oben kommen bei fast jedem Bestandteile nicht selten vor, beträchtliche Höhe erreichen sie aber unter normalen Verhältnissen nur bei dem Schwefelsäuregehalt. Derselbe erreicht in regelrecht bereiteten und richtig behandelten Weinen unter Umständen 30 % der Asche und mehr. Es ist natürlich, dass in solchen Fällen durch das einseitige Vorwalten dieses einen Bestandteiles der Prozentgehalt aller übrigen entsprechend herabgedrückt wird.

Die grossen Schwankungen im normalen Gehalt des Weines, bezw. der Weinasche an Schwefelsäure erklären sich ohne weiteres daraus, dass die letztere nur zum kleinsten Teil ein ursprünglicher Bestandteil ist, in der Hauptsache vielmehr dem Weine erst nachträglich einverleibt wird, und zwar beim Schwefeln, indem ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure übergeht. Je nach der Handhabung und vor allem je nach der Anzahl der Einbrände, die ein Wein erfuhr, kann demnach sein Schwefelsäuregehalt in weitesten Grenzen sich bewegen. Die Schwefelsäure, die in solcher Art nachträglich in den Wein gelangt, wird sich unter Umständen mit dem Weinstein umsetzen, Weinsäure wird frei und es bildet sich schwefelsaures Kali. Schwefelsäurereiche Weine enthalten deshalb freie Weinsäure und ihre Asche wird ärmer an Kohlensäure sein, als diejenige minder oft geschwefelter Produkte.

In ganz extremen Fällen kann dieser Vorgang so weit fortschreiten, dass die gebildete Schwefelsäure keine ausreichenden Mengen Kali zu ihrer Neutralisation findet. Sie bildet dann zunächst saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$, und tritt schliesslich sogar als freie Schwefelsäure auf. W. Fresenius[1]) beobachtete das z. B. bei einem Wein, der in Fässern lagerte, die einige Jahre nicht gebraucht und zwischendurch — um sie vor dem Schimmeligwerden zu bewahren — alle 4 Wochen eingeschwefelt waren. Trotzdem sie regelrecht ausgebrüht und kurze Zeit mit reinem Wasser gefüllt gelegen hatten, ergab ein Wein von der Zusammensetzung A nach 37tägigem Lagern darin die Zahlen B:

	100 ccm enthalten	
	A	B
Freie Säuren, ber. als Weinsäure . . .	0,514 g	0,941 g
Freie Säuren, ber. als Schwefelsäure (SO_3)	0,274 „	0,502 „
Asche	0,189 „	0,175 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,047 „	0,255 „

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 370, 1896.

Digitized by Google

Eine grosse Veränderung erfährt der Schwefelsäuregehalt des Weines durch das sogenannte Gipsen. Es ist das eine Manipulation, die in Frankreich und Italien bei der Rotweinbereitung ziemlich häufig angewendet wird. Sie besteht darin, dass man der gärenden Maische Gips hinzufügt, und zwar in Mengen bis zu 2 kg auf 1 hl. Es soll hierdurch angeblich bewirkt werden, dass die betreffenden Produkte schneller ihre Hauptgärung durchmachen, und dass durch diese raschere Alkoholbildung eine grössere Haltbarkeit der Weine erzielt wird. Woher diese Wirkung des Gipsens rührt, davon fehlt uns jede Erklärung, doch scheint es Thatsache zu sein, dass seine Ausübung in den südlicheren Ländern die sicherste Vorbeugungsmassregel gegen den Essigstich bildet. Wie dem auch sei, auf alle Fälle muss der Gips mit dem Weinstein in Reaktion treten und sich mit demselben zu weinsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali umsetzen. Die Frage, ob hierbei das neutrale oder das saure Kaliumsulfat entsteht[1]), ist in der Litteratur vielfach erörtert worden; sie scheint mir in dieser allgemeinen Fassung nicht richtig gestellt zu sein, kann vielmehr nur von Fall zu Fall beantwortet werden. Es bestehen offenbar Unterschiede hierbei, je nachdem alles Kali des Mostes in Form von Weinstein vorhanden ist, oder ob eine weitere Menge davon sich noch in Verbindung mit Aepfelsäure findet. Welche Verschiedenheiten aber in dieser Beziehung existieren, das geht unter anderem aus den folgenden Untersuchungen Halenkes[2]) an 1894er Pfälzer Mosten hervor:

	Kallstadter	Mussbacher	Dürkheimer	Rupperts-berger	Dürkheimer
	Gramm in 100 ccm				
Kali	0,142	0,154	0,162	0,202	0,215
Halbgebundene Weinsäure . .	0,48	0,49	0,44	0,47	0,41
Kalibedarf der halbgebundenen Weinsäure zur Weinsteinbildung	0,151	0,154	0,138	0,148	0,129
Kaliüberschuss, gebunden an Aepfelsäure	0	0	0,024	0,054	0,086

Je nach den besonderen Verhältnissen wird sich deshalb die Umsetzung des Gipses mit dem Weinstein nur nach der ersten, oder nur

[1]) L. Roos u. E. Thomas, Comptes rendus **111**, p. 575, 1890; Moniteur scientifique [4] **5**, p. 465, 1891. L. Magnier de la Source, Comptes rendus **112**, p. 341, 1891.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, p. 672—680, 1895.

Digitized by Google

nach der zweiten der beiden folgenden Gleichungen vollziehen, unter Umständen auch gleichzeitig nach beiden:

$$1)\ \begin{matrix}\mathrm{CH(OH).COOH}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COOK}\end{matrix} + \mathrm{CaSO_4} = \begin{matrix}\mathrm{CH(OH).COO}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{Ca} + \mathrm{KHSO_4}$$

$$2)\ 2\begin{matrix}\mathrm{CH(OH).COOH}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COOK}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{CH_2.COOK}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COOK}\end{matrix} + 2\,\mathrm{CaSO_4} = 2\begin{matrix}\mathrm{CH(OH).COO}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{Ca} + \begin{matrix}\mathrm{CH_2.COOH}\\ |\\ \mathrm{CH(OH).COOH}\end{matrix} + 2\,\mathrm{K_2SO_4}.$$

Je nach der zugesetzten Gipsmenge wird sämtlicher Weinstein in dieser Weise umgesetzt, oder nur ein Teil desselben. Auf alle Fälle wird aber ein namhafter Anteil der Kalisalze der Maische in Sulfate übergeführt, mithin in Verbindungsformen, die in viel höherem Masse in dem fertigen Wein löslich sind, als die ursprünglichen. Eine Ausscheidung von Kalisalzen durch den Alkohol tritt also nur in sehr beschränktem Umfange ein und die gegipsten Weine werden deshalb nicht nur schwefelsäurereicher sein als die ungegipsten, sondern sich auch durch einen höheren Kaligehalt, und — dem entsprechend — durch einen höheren Gehalt an Mineralstoffen insgesamt auszeichnen. Der Kalkgehalt wird meist nur unbedeutend erhöht: aller Kalk des Gipses tritt ja mit Weinsäure in Verbindung und wird demzufolge schwer löslich. In einzelnen Fällen beobachtete man auch eine Zunahme des Phosphorsäuregehaltes als Folge des Gipsens; eine triftige Erklärung für diese Erscheinung liegt nicht vor. Auch in ihrem Kohlensäuregehalt unterscheidet sich die Asche der gegipsten Weine von der normalen Weinasche. Sie ist meist frei davon oder mindestens sehr arm daran, denn selbst wenn geringe Mengen Weinstein unzersetzt in der Maische und im fertigen Wein zurückblieben, so werden sie beim Einäschern sich mit der halbgebundenen Schwefelsäure des Kaliumbisulfats zu neutralem Kaliumsulfat umsetzen müssen. Im folgenden gebe ich noch einige Beispiele für die Zusammensetzung gegipster Weine im Vergleich mit derjenigen ungegipster, die aus der gleichen Maische bereitet waren [1]). (Vergl. Tabelle auf S. 153.)

Weine, die mehr als 0,092 g SO_3 in 100 ccm (entsprechend 0,2 g K_2SO_4 in 100 ccm) enthalten, sind immer als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gips oder auf andere Weise

[1]) Vergl. R. Kayser, Repert. d. analyt. Chemie **2**. p, 2 u. 66, 1882. J. Erdélyi, Weinlaube **16**, p. 439, 1884. L. Portes, Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, p. 210.

Digitized by Google

	I.		II.	
	Ungegipst	Gegipst	Ungegipst	Gegipst
	J. Erdélyi		L. Portes	
	Gramm in 100 ccm			
Spezifisches Gewicht . .	0,9955	0,9960	—	—
Alkohol	—	—	9,3	9,0
Extrakt	2,50	2,76	2,620	2,780
Mineralstoffe	0,261	0,438	0,272	0,436
Freie Säuren, berechnet als Weinsäure . . .	0,60	0,66	0,576	0,633
CaO	0,004	0,030	0,017	0,028
K_2O	0,149	0,192	0,117	0,157
SO_3	0,033	0,152	0,005	0,143
P_2O_5	0,039	0,039	0,042	0,057

zu reich an Schwefelsäure geworden sind. Der § 2 des deutschen Weingesetzes verbietet das Feilhalten und den Verkauf von Rotwein, dessen Schwefelsäuregehalt diese Grenze überschreitet, nimmt jedoch die sogenannten Dessertweine ausländischen Ursprungs hiervon aus. Ebenso untersagt das deutsche Gesetz die Anwendung der sogenannten Entgipsungsmittel, der löslichen Baryum- und Strontiumsalze, deren Zusatz man vorschlug [1]), um so aus gegipstem Wein das Uebermass an Schwefelsäure wieder auszufällen.

An Stelle des Gipsens ist wiederholt sowohl der Zusatz freier Schwefelsäure, als auch derjenige von zweibasisch phosphorsaurem Kalk empfohlen worden. Beide Verfahren scheinen jedoch keine bedeutendere Anwendung in der Praxis gefunden zu haben.

Von den Veränderungen, welche der Mineralstoffgehalt des Weines durch die verschiedenen Entsäuerungsverfahren erleidet, ist bereits gesprochen worden [2]). Dagegen erübrigt es noch, einer auffälligen Verschiebung im Chlorgehalt zu gedenken, die gleichfalls als die Folge eines künstlichen Eingriffs in die Zusammensetzung des Weines sich erweist. Wir haben früher gehört, dass man beim Schönen die Bildung des erwünschten Niederschlages bisweilen durch den Zusatz von etwas Kochsalz befördert. In anderen Fällen erfolgt ein solcher Zusatz direkt in der betrügerischen Absicht, eine zu weitgehende Verdünnung des Weines, die an einem zu niedrigen Aschengehalt erkannt werden könnte, zu maskieren. Im allgemeinen kann man annehmen, dass Weine mit einem höheren Chlorgehalt als 0,0091 g in 100 ccm

[1]) H. Quantin, Comptes rendus **114**, p. 369, 1892.
[2]) Vergl. S. 110.

Digitized by Google

(entsprechend 0,015 g NaCl) aus dem einen oder dem anderen Grunde gesalzen sind. Weine mit mehr als 0,05 g NaCl in 100 ccm werden in Deutschland beanstandet; in Frankreich gilt 0,1 g NaCl als obere Grenze. Freilich hat dem gegenüber Turié [1]) in vier Weinen, die er selbst aus Trauben bereitete, welche auf den Salzböden von Villeroy bei Cette angebaut waren, 0,451 bezw. 0,306 bezw. 0,217 bezw. 0,111 g NaCl in 100 ccm gefunden. Doch scheinen derartige Ausnahmefälle ganz ausserordentlich selten vorzukommen und es muss ihnen gegenübergehalten werden, dass Nessler und Barth [2]) in Weinen, welche in der Nähe von Meeresküsten gewachsen sind, nicht mehr als 0,01 g NaCl in 100 ccm auffanden.

Einen niedrigen Phosphorsäuregehalt des Weines hat man wiederholt als Kriterium für eine Verdünnung ansehen wollen. Er überschreitet nach Mach [3]) bei reinen Naturweinen meist 0,015 g und erreicht nicht selten 0,038 g in 100 ccm, während er bei gestreckten Weinen in der Mehrzahl der Fälle unter 0,01 g in 100 ccm zurückbleibt. Solchen Anschauungen gegenüber muss aber auf die Ergebnisse der deutschen Weinstatistik verwiesen werden, aus denen Barth [4]) hervorhebt, dass elsässische Naturweissweine von Elbling- und Ortliebertrauben zuweilen nur 0,004 und 0,008 g, unterfränkische und badische nur 0,01 g Phosphorsäure in 100 ccm enthalten, so dass ein niedriger Phosphorsäuregehalt allein keinen Grund für die Beanstandung eines Weines bieten kann. Im Rheingau, an der Ahr, in Unterfranken, in der Pfalz, in Baden kommen andererseits auch Weine mit 0,06 bis 0,07 g, in Württemberg sogar Rotweine mit 0,09 g Phosphorsäure in 100 ccm vor.

Nach den Untersuchungen Schneiders [5]) ist ein wesentlicher Teil der Phosphorsäure des Weines in Form saurer Salze vorhanden. In einem Wein, der 0,0748 g P_2O_5 in 100 ccm enthielt, waren 0,0472 g P_2O_5 zu K_2HPO_4 und 0,0075 g zu $CaHPO_4$ mit den entsprechenden Mengen der Basen verbunden.

Der Gehalt des Weines an Sesquioxyden ist ziemlich konstant, insbesondere erfährt der Thonerdegehalt durch die Anwendung von thonigen Klärerden keine erhebliche Vermehrung, sofern es sich nur

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **33**, p. 535, 1894.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, p. 60, 1882.
[3]) Weinlaube **25**, p. 100, 1893.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, p. 151, 1892.
[5]) Mitteil. aus d. pharm. Institute und Laboratorium f. angew. Chemie d. Universität Erlangen Heft **3**, p. 78—83, 1890.

Digitized by Google

um gute Klärpräparate handelt[1]). Selbst ein Zusatz von Alaun, der übrigens im deutschen Weingesetz verboten ist, wird in vielen Fällen den Thonerdegehalt nicht erhöhen, da der grösste Teil der zugefügten Thonerde meist als unlösliches Phosphat ausfällt[2]). Auch der Eisenoxydgehalt[3]) des Weines liegt innerhalb sehr enger Grenzen; Gayon, Blarez und Dubourg beobachteten bei 378 1887er roten Girondeweinen nur Schwankungen zwischen 0,0004 g und 0,0021 g Fe_2O_3 in 100 ccm. Aehnliche Werte fanden auch andere Autoren; meist ergeben sich etwa 0,0015 g Fe_2O_3 in 100 ccm und selbst Weine, die als besonders eisenreich, und deshalb als solche von besonderer diätetischer Wirksamkeit, angepriesen werden, enthalten nach meinen Erfahrungen selten mehr als diese Menge. In zwei italienischen Rotweinen, die er als sehr eisenreich bezeichnet, fand Ripper 0,0046 bezw. 0,0050 g Fe_2O_3 in 100 ccm.

Im Anschluss an das vorhergehende müssen noch zwei weitere Mineralbestandteile genannt werden, die zwar nur in sehr geringen Mengen auftreten, aber zu den regelmässigen Gemengteilen des Weines gehören: die Borsäure[4]) und das Mangan[5]). Es gibt jedenfalls weit mehr Weinproben, in denen diese Bestandteile aufgefunden werden, als solche, in denen sie fehlen. Hasterlik fand in 20 Weinen Manganmengen zwischen 0,001 und 0,005 g Mn in 100 ccm, was etwa auch den älteren Erfahrungen entspricht. Quantitative Borsäurebestimmungen sind nur in algerischen Weinen angestellt worden, sie ergaben 0,0005 bis 0,0020 g B_2O_3 in 100 ccm.

Schwermetalle finden sich manchmal im Wein. Sie sind dann immer auf sekundärem Wege hineingelangt; so z. B. Zink, Blei, Zinn[6]) durch die Verwendung von Metallgerätschaften in der Keller-

---

[1]) W. Fresenius u. E. Borgmann, Weinbau u. Weinhandel **8**, p. 210, 1886.

[2]) F. Sestini, Chemiker-Zeitung **19**, Repert. p. 216, 1895.

[3]) E. Rotondi: Relazione dei lavori eseguiti nel laboratorio chimico d'Asti 1876/77, p. 11. C. Portele, Weinlaube **10**, p. 319, 1878. U. Gayon, Ch. Blarez u. E. Dubourg, Analyse chimique des vins rouges, récolte de 1887, Paris 1888. L. Weigert, Mitteil. d. Versuchsstation in Klosterneuburg Heft **5**, 1888. M. Ripper, Weinbau und Weinhandel **10**, p. 636, 1892.

[4]) P. Soltsien, Pharm. Ztg. **33**, 312, 1888. M. Ripper, Weinlaube **21**, p. 78, 1889. G. Baumert, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**, p. 3290, 1888. C. A. Crampton, daselbst **22**, p. 1072, 1889. N. N., Weinlaube **27**, p. 417, 1895.

[5]) A. Hasterlik, Mitt. aus d. pharm. Instit. u. Labor. f. angew. Chemie d. Univers. Erlangen Heft **2**, p. 122, 1889.

[6]) H. Fleck, Chemiker-Zeitung **3**, p. 31, 1879. G. Baumert, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **33**, p. 63, 1886. G. Posetto, Weinlaube **21**, p. 559, 1889.

Digitized by Google

sich fortgesetzt Weinstein ab und die Säuren zersetzen sich unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit von Bakterien. Sie zerfallen dabei in neutrale Extraktstoffe und flüchtige oder gasförmige Bestandteile, so dass die Extraktverminderung meistens geringer ist als die Säureabnahme. Auch ein Rückgang des Glyceringehaltes ist zweifellos in der Entwickelungsperiode des Weines konstatiert worden und schliesslich ist noch das Unlöslichwerden und Ausfallen von Weinbestandteilen während des Ausbaues anzuführen.

In einzelnen Fällen ist zweifellos auch eine Extraktvermehrung des Weines in der Zeit zwischen dem ersten und zweiten, bezw. dritten Abstich festzustellen. Ist sie nur gering, so darf man zu ihrer Erklärung an die Konzentration denken, welche der Wein infolge der Verdunstung von Wasser und Alkohol durch die porösen Fasswände erfährt.

Derartige Extraktvermehrungen gehen häufig sogar mit einer Säureverminderung und einer Glycerinverminderung, in anderen Fällen aber auch wieder mit einer Vermehrung der nichtflüchtigen Säuren oder mit einer Glycerinzunahme Hand in Hand. Man hat sie teilweise durch die Annahme zu erklären versucht, dass die betreffenden Weine nach dem Abziehen mit extraktreicheren Weinen aufgefüllt oder verschnitten worden seien. Ich glaube nicht, dass man sich mit dieser Erklärung begnügen darf, zumal mir Fälle bekannt sind, bei denen sie schlechterdings ausgeschlossen ist. So unwahrscheinlich es auch klingen mag, so bleibt doch in vielen Fällen auch für grössere Extraktvermehrungen — und es sind z. B. solche von 2,33 g auf 2,48 g in 100 ccm beobachtet worden — keine andere plausible Erklärung übrig, als die aus dem Schwunde des Weines.

Ich ergänze das Gesagte durch die Mitteilung der folgenden Analysen von Medicus. (Vergl. Tabelle auf S. 159.)

Lässt man den reifen Wein, statt ihn auf Flaschen zu füllen, in Fässern liegen, so ist damit auch die Möglichkeit zu einer Fortdauer all der eben besprochenen Veränderungen gegeben. Namentlich spielen die durch das Schwinden veranlassten eine sehr wesentliche Rolle, und bei jahrzehnte- oder gar jahrhundertelanger Lagerung sind der Alkoholrückgang und die relative Anreicherung an Extraktstoffen sehr bedeutend. Letztere wird noch dadurch unterstützt, dass durch das beständige Nachfüllen der Fässer mit Wein auch die absolute Menge der Extraktstoffe vermehrt wird, indem auf diesem Wege immer neue Mengen Extraktstoffe herbeigeschafft werden, während Alkohol und Wasser verdunsten. Die alten Fassweine sind

Digitized by Google

Fass; die schweflige Säure setzt sich dann mit dem Schwefelwasserstoff um:

$$2H_2S + SO_2 = 2S + 2H_2O.$$

Es scheint übrigens, dass kleine Mengen Schwefelwasserstoff auch durch eine reduzierende Einwirkung der Hefe auf die Sulfate des Traubensaftes sich bilden können.

Die vorhergehenden Abschnitte haben uns ein Bild von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Weines gegeben. Wir hatten gesehen, wie aus dem Komplex gelöster Substanzen, als den wir den Most von unserem chemischen Standpunkt aus betrachten müssen, infolge der Gärung und den mit ihr verknüpften sekundären Prozessen, ein wesentlich anderer Komplex, der Wein, hervorgeht. Wir wissen auch, dass diese Umänderungen mit dem Abschluss der Hauptgärung noch nicht völlig beendet sind. Wir waren aber an der früheren Stelle unserer Darstellung, an der wir von dem Ausbau des Weines sprachen, noch nicht in der Lage, diese weiteren Veränderungen quantitativ zu verfolgen, weil sich an deren Besprechung Konsequenzen knüpfen, zu deren Verständnis wir teilweise der erst auf den vorhergehenden Blättern mitgeteilten Thatsachen bedürfen. Die folgende Darstellung der betreffenden Veränderungen stützt sich im wesentlichen auf die Untersuchungen, die Medicus[1]) an einer grossen Reihe unterfränkischer Weine sowohl nach ihrem ersten, als auch nach dem zweiten und nach dem dritten Abstich vornahm.

Bei einem Vergleiche dieser zusammengehörigen Analysen ergibt sich ein sehr wechselndes Bild. Am wenigsten auffällig sind die Veränderungen des Alkoholgehaltes. Derselbe verringert sich zwischen dem ersten und dritten Abstich gewöhnlich um 0,2 bis 0,3 Gewichtsprozent: eine Erscheinung, die sich ohne weiteres dadurch erklärt, dass der leichter flüchtige Alkohol in höherem Masse durch die Fassporen verdunstet als das Wasser.

Der Extraktgehalt des Weines nimmt in den meisten Fällen gleichfalls ab, und zwar in der Regel infolge des Zusammenwirkens verschiedener Faktoren. Vor allem dauern all die Prozesse weiter fort, die wir früher als die Ursachen der Extraktverminderung bei der Hauptgärung kennen lernten: bei der kühlen Lagerung scheidet

[1]) Berichte über die Versammlungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 7, p. 135; 8, p. 58; Zeitschr. f. analyt. Chemie 27 ff. Vergl. auch M. Barth, Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, p. 153, 1892. E. Mach u. C. Portele, Landwirtschaftl. Versuchsstationen 41, p. 270 bis 279, 1892.

Digitized by Google

Bezeichnung	1748er Geisenheimer	1783er Oestricher	1706er Hochheimer	1811er Steinberger	1822er Markobrunner	1868er Hochheimer
			Nassauischer Kabinettskeller			
Analytiker	J. Moritz	E. Borgmann	C. Schmitt			
	Gramm in 100 ccm					
Spez. Gewicht bei 15°	—	—	1,0044	1,0020	1,0017	0,9975
Polarisation (Grade Wild, 200 mm-Rohr)	±0	—	+0,49°	+0,33°	+0,33°	+0,40°
Alkohol	7,5	2,83	3,73	4,84	4,90	7,58
Extrakt	4,586	3,26	2,762	2,761	2,718	2,687
Mineralstoffe	0,292	0,31	0,267	0,242	0,225	0,231
Freie Säuren, ber. als Weinsäure	—	0,94	0,627	0,684	0,660	0,633
Flüchtige Säuren, ber. als Essigsäure	—	—	0,101	0,120	0,120	0,182
Nichtflüchtige Säuren, ber. als Weinsäure	0,70	—	0,501	0,532	0,510	0,416
Freie Weinsäure	0,297	—	0,135	0,101	0,062	0,050
Weinstein	0,256	0,101	0,327	0,241	0,177	0,241
Glycerin	1,43	0,92	1,157	1,306	1,293	1,287
Zucker	—	—	—	—	—	0,206
Gerbstoff	—	—	0,071	0,043	0,040	0,019
Phosphorsäure	0,083	0,057	0,049	0,044	0,037	0,037
Auf 100 g Alkohol kommen Gramm Glycerin	19,7	32,4	31,0	27,0	26,4	17,0

Trotz ihres hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren sind diese Weine nicht als stichig zu bezeichnen, weil ihr hoher Extraktgehalt — ebenso wie wir das bereits bei den italienischen Rotweinen gesehen hatten — den Essiggeschmack nicht zum Durchbruch kommen lässt.

Von der Gesamtacidität wird ein um so grösserer Anteil durch wirkliche freie Weinsäure bedingt, je älter der Wein ist. Das kommt daher, dass die ganze freie Weinsäure des ursprünglichen Weines und des Füllweines dem fertigen Produkte erhalten bleibt, während die in Form saurer Salze vorhandene im Laufe der Zeit teilweise als Weinstein abgeschieden wurde.

Alte Weine drehen die Polarisationsebene des Lichtes sehr oft merklich nach rechts. Schmitt beobachtete Drehungen bis zu +1,55° Wild. Ueber die Ursache dieser Eigentümlichkeit ist nichts Sicheres bekannt [1]).

[1]) Vergl. S. 179.

Digitized by Google

Gerade in denjenigen Beziehungen, die wir gewohnheitsmässig als Charakteristika der Naturreinheit und Gesundheit ansehen: Alkohol-Glycerin-Verhältnis, Verhältnis der freien Weinsäure zur Gesamtacidität, Polarisationsdrehung und Gehalt an flüchtigen Säuren, gerade in diesen Beziehungen weichen die alten Weine wesentlich von den gewöhnlichen Handelsweinen ab. Diese Abweichungen sind aber, wie wir sahen, fast alle durch die Besonderheit der Sachlage motiviert. Es wäre daher grundfalsch, nähme man aus diesen Abweichungen Veranlassung, die bisher gewonnenen Anschauungen, nach welchen man die Zusammensetzung der gewöhnlichen Weine beurteilt, als erschüttert anzusehen [1]).

Die Weine, von denen wir bisher sprachen, zeichnen sich sämtlich dadurch aus, dass sie im fertigen Zustande keine nennenswerten Mengen Zucker enthalten. Man nennt sie „trockene Weine". Neben diesen gibt es aber eine grosse Reihe von Weinen, die meist als Frühstücksweine oder als Krankenweine geschätzt werden und die einen ausgesprochen süssen Geschmack besitzen. Sie enthalten Zucker und zwar, je nach ihrer Besonderheit, von geringen Mengen an bis zu mehr als 50 g in 100 ccm [2]). Derartige Weine nennt man „Süssweine". Sie werden nach verschiedenen Verfahren bereitet, und zwar meist in südlichen Ländern.

Ihre Bereitung hängt mit der Eigenschaft der Weinhefe zusammen, in Flüssigkeiten, deren Alkoholgehalt etwa 18 Massprozent (ca. 14 g in 100 ccm) erreicht hat, ihre fermentative Thätigkeit einzustellen [3]). Eine Invertzuckerlösung, die in 100 ccm rund 29 g Zucker enthält, liefert bei der Gärung einen Alkohol von rund 18 Massprozent. Enthält sie mehr Zucker, so kann demnach dieses Plus nicht mehr vergoren werden; es bleibt unverändert im fertigen Gärungsprodukt. Ein Most, dessen Zuckergehalt 29 g in 100 ccm übersteigt, muss deshalb, selbst wenn die Gärung bis zur äussersten Grenze der Möglichkeit fortgeschritten ist, in gleicher Weise einen Wein liefern, der noch unveränderten Zucker enthält.

Auf der anderen Seite kann man auch zuckerärmeren Mosten einen geringeren oder grösseren Teil ihres Zuckergehaltes erhalten, wenn man in einem mehr oder minder fortgeschrittenen Stadium der

[1]) Vergl. M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, S. 162 bis 166, 1894.

[2]) W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, p. 139, 1897.

[3]) Zuweilen kann übrigens die Gärung auch schon bei einem niedrigeren Alkoholgehalt zum Stillstand kommen; z. B. wenn wenig Hefenährstoffe da sind.

Digitized by Google

Gärung durch Spritzusatz ihren Alkoholgehalt auf die angegebene Höhe bringt. Man nennt eine solche Operation das „Stumm-machen" des Mostes.

Es gibt demnach zwei Wege zur Herstellung von Süssweinen: 1. Vergärung sehr zuckerreicher Moste und 2. Stumm-machen gewöhnlicher oder angegorener Moste durch Alkoholzusatz. Für den ersten Weg bedarf es Most von so hoher Konzentration, wie sie von der Natur nur in sehr seltenen Ausnahmefällen erreicht wird. Der Most muss deshalb für die Herstellung solcher Weine entweder durch Eindampfen oder auf andere Weise konzentriert werden oder man muss ihn durch Zusatz von Zucker auf den erforderlichen Gehalt an diesem Bestandteil bringen. Man unterscheidet die auf diese beiden Arten bereiteten Weine als „konzentrierte Süssweine" und als „versüsste Weine", während man diejenigen, welche mit Hilfe eines Alkoholzusatzes hergestellt wurden, als „alkoholisierte oder gespritete Süssweine" bezeichnet. Diese verschiedenen Wege zur Bereitung süsser Weine können natürlich auch kombiniert werden; insbesondere gibt es viele Weine, die sowohl konzentriert, als auch gespritet sind.

Die Verfahren, deren Prinzipien soeben angedeutet wurden, werden in den südlichen Weinproduktionsländern oft in einer solchen Weise angewendet, dass der Zuckergehalt des erhaltenen Weines nur sehr gering ausfällt. Man kann für solche zuckerarmen Produkte den Namen „Süsswein" nicht mehr gebrauchen und bezeichnet sie als „Südweine". Wegen der Gleichheit in ihrer Herstellung behandeln wir hier die beiden Klassen zusammen.

Am Rhein werden seit langer Zeit in geeigneten Jahren konzentrierte Süssweine bereitet: die sogenannten Rosinenausleseweine[1]). Die Konzentration des Mostes geschieht hier in eigenartiger Weise als eine Folge besonders günstiger Umstände, die zuweilen die Edelfäule der Trauben begleiten. Die Verdunstung des Wassers aus dem Innern der Trauben, die wir bereits früher als Begleiterscheinung der Edelfäule kennen gelernt hatten, erreicht bei sehr warmem und sonnigem Wetter eine solche Höhe, dass die Trauben völlig einschrumpfen

[1]) C. Neubauer, Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde **25** u. **26**, p. 412—419, 1871/72; auch Annalen der Oenologie **5**, p. 364—370, 1876. Derselbe, Zeitschrift für analytische Chemie **15**, p. 207—210, 1876; auch Annalen der Oenologie **6**, p. 343—346, 1877. P. Kulisch, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1895, p. 411—418; Weinbau und Weinhandel **13**, p. 389, 397, 409, 1895.

Digitized by Google

und, noch am Stocke hängend, bereits zu Rosinen werden. Das warme Wetter allein hätte das nicht bewirken können; die Auflockerung der Beerenhaut durch die Botrytis bleibt, wenigstens in unseren Breiten, die Vorbedingung der noch am Stock eintretenden Rosinenbildung.

Während dieser Schrumpfung setzen sich all die Vorgänge fort, die wir als charakteristisch für die Edelfäule bereits kennen lernten. Die absoluten Mengen Zucker und Säure nehmen ab, die relativen nehmen dagegen zu, und das gegenseitige Verhältnis beider Bestandteile ändert sich zu Gunsten des ersteren derselben.

Die Orleanstrauben vom Rüdesheimer Berg, deren Zusammensetzung im vollreifen und im edelfaulen Zustande wir oben [1]) kennen gelernt hatten, wurden von Müller-Thurgau in demselben Jahrgang noch einmal untersucht, nachdem Rosinenbildung eingetreten war. Hiebei ergab sich für diese edelfaulen Rosinen:

Gewicht von 1000 Beeren . .	1199 g
Zucker in 1000 Beeren . . .	319,2 „
Freie Säure in 1000 Beeren . .	10,4 „
Verhältnis von Zucker zu Säure	100 : 3,26
Menge des Mostes aus 1000 Beeren	640 ccm
Zucker in 100 ccm Most . . .	33,5 g
Freie Säure in 100 ccm Most .	10,5 „

Vereinzelte Rosinenbildung kann man bei der Spätlese fast in jedem Jahrgang beobachten; aber nur selten zeigt sie sich in so grossem Umfang, dass es sich lohnt die Rosinen getrennt auszulesen. Schlägt man gegebenen Falles diesen Weg ein, so erhält man nur wenig Most, der dafür aber in seiner Qualität ganz hervorragend ist. Schon unser obiges Beispiel zeigte, wie gering die Mostausbeute ist. Neubauer erhielt aus 1868er Rosinenbeeren in einem Falle 62,7%, in einem anderen 59,8%, in einem dritten Falle nur 50,8% Most. Dafür erreicht aber die Konzentration dieser Rosinenmoste nicht selten 140—160° Oechsle und in besonderen Ausnahmefällen 200° Oechsle und darüber. Neubauer fand in einem selbstgekelterten Rosinenmost vom Rüdesheimer Berg die folgende Zusammensetzung:

Spezifisches Gewicht	1,2075
Gesamtextrakt (nach d. Tabelle von Halenke u. Möslinger)	54,76 g in 100 ccm
Zucker	42,80 „ „ „ „
Freie Säure	0,55 „ „ „ „
Mineralstoffe	0,76 „ „ „ „
Stickstoffsubstanzen	0,39 „ „ „ „

[1]) Vergl. p. 82.

Digitized by Google

Ein solcher Most muss nach dem, was wir früher gehört haben, einen zuckerhaltigen Wein liefern.

Diese Rosinenmoste vergären übrigens sehr langsam. Die Hauptgärung kommt nur sehr allmählich in Gang und dauert sehr lange, so dass der Jungwein ein ganzes Jahr auf der Hefe liegen bleiben muss. Diese Langsamkeit der Gärung wird auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Manche machen den Zuckerreichtum des Mostes dafür verantwortlich. Andere nehmen an, dass die assimilierbaren Stickstoffverbindungen grösstenteils von der Botrytis schon verbraucht wurden, so dass nunmehr Mangel daran herrsche. Noch andere glauben, dass die Botrytis Stoffwechselprodukte ausgeschieden habe, welche die Lebensthätigkeit der Hefe beeinträchtigen. An denselben Ursachen mag es wohl auch liegen, dass die Gärung dieser Ausleseweine nicht bis zu dem vorhin erwähnten Maximum von 14 g Alkohol in 100 ccm fortschreitet, sondern schon früher, meist bei 8 bis 9 g in 100 ccm, zum Stillstand kommt. Wegen dieses relativ niedrigen Alkoholgehaltes neben unvergorenem Zucker werden die Weine nur sehr langsam fertig. Wenn sie auch nicht geradezu in Nachgärung kommen, trüben sie sich doch von Zeit zu Zeit wieder und es dauert viele Jahre, ehe sie flaschenreif werden.

Schon aus diesem Grunde sind die Preise dieser Weine sehr hoch; noch mehr aber weil der Winzer, der mit der Lese auf die Edelfäule und Rosinenbildung wartet, sein ganzes Erträgnis bei eventueller Missgunst des Wetters auf das Spiel setzt und es in manchen Jahren auch wirklich völlig verliert. Da müssen dann die Preise der gelungenen Jahrgänge für die verlorenen entschädigen, zumal ja selbst im Fall des Gelingens, wie wir sahen, die Erntequantität und die Mostausbeute sehr gering sind. Der Preis solcher Weine beträgt bis zu 50 Mark für die Flasche. Es sind übrigens nur wenige Jahrgänge, in denen eine Rosinenauslese, und damit die Bereitung solcher Weine unternommen werden konnte. In neuerer Zeit waren es die Jahre 1858, 1861, 1862, 1868 und 1893, die uns derartige Produkte geliefert haben.

Neben ihrem Zuckergehalt zeigen die hochkonzentrierten, aus edelfaulen Rosinen bereiteten, rheinischen Ausleseweine noch eine sehr hervorstechende Eigenschaft: sie besitzen ein eigenartiges, stark duftendes Bouquet und einen besonders lieblichen Wohlgeschmack. Das Bouquet erinnert aber bei den aus Rieslingrosinen bereiteten Weinen nur zum kleinsten Teil an das charakteristische Rieslingbouquet; neben diesem, und dasselbe stark überragend, findet sich noch ein zweites, dem Rheinwein sonst fremdes Bouquet, das sogenannte Sherrybouquet.

Digitized by Google

Das starke Bouquet der Ausleseweine stammt daher nicht — wie man zuweilen sagen hört — daher, dass die aufgelockerten Schalen Bouquetstoffe in reicherem Masse als sonst an den Most abgeben, oder dass die primären Bouquetstoffe des Traubensaftes infolge der Edelfäule, gleich den anderen Bestandteilen, relativ angereichert wurden. Alle diese Erscheinungen könnten nur eine Verstärkung des ursprünglichen Traubenbouquets, also des Rieslingbouquets, hervorrufen. Das eigenartige Bouquet der Ausleseweine ist vielmehr nach Müller-Thurgau ein direktes Produkt der Edelfäule.

Am Rhein, wie auch in einigen anderen deutschen Gebieten kommt noch eine Art der Herstellung konzentrierter Weine, der sogenannten „Strohweine", vor. Die Trauben werden zur Zeit ihrer Vollreife bei recht trockenem Wetter vom Stock genommen; man lässt sie dann aber bis zum Januar oder auch bis Ostern auf Stroh ausgebreitet liegen. Sie trocknen während dieser Zeit zu Rosinen ein. Auch hier tritt Konzentration infolge von Wasserverdunstung ein und man erhält dann hochprozentige Moste, die zuckerhaltige Weine liefern. Viel verbreiteter ist diese Strohweinbereitung in südlichen Ländern, namentlich in Südfrankreich, wo z. B. die berühmten Liqueurweine des Roussillon, des Dauphiné und des Languedoc so gewonnen werden, ferner in Malaga, in Griechenland, auf Cypern[1]) etc. In diesen Gegenden geht auch unter dem Einfluss günstigerer klimatischer Bedingungen das Eintrocknen der Trauben viel rascher von statten; es ist oft in wenig Tagen vollendet.

Bei uns in Deutschland gelangt, wie wir sahen, die am Stock hängende Traube bei günstiger Witterung nur dann zur Eintrocknung, wenn ihre Haut durch den Edelfäulepilz gelockert ist. Nicht so in Ungarn! Dort hat, namentlich in den gesegneten Weindistrikten des Hegyaljagebirges, in der Gegend von Tokay, die Sonne schon so viel Kraft, und der Herbst währt in der Regel so lange, dass auch durch die unzerstörte Haut der Trauben hindurch das Wasser verdunsten kann. Die Botrytis ist dort völlig unbekannt; ohne weiteres schrumpft aber die Furminttraube — so heisst die dort vorwaltend angebaute Rebsorte — am Stock zur Rosine ein. Man kann sagen, dass man in jedem Decennium durchschnittlich 3 Jahre hat, in denen man hinreichende Mengen solcher am Stocke getrockneter Beeren, solcher „Trockenbeeren" oder „Zibeben" erhält. Sie sind das

[1]) Ohnefalsch-Richter, Weinlaube **13**, p. 501, 1881. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, p. 106, 1897.

Digitized by Google

Ausgangsmaterial für die Bereitung der berühmten Tokayer Weine[1]). Die Herstellung derselben erfolgt auf drei verschiedene Arten, die natürlich auch Produkte verschiedenen Charakters liefern.

Teilweise nimmt man beim Einsammeln der Trauben keine Auslese vor, liest vielmehr die nur vollreifen Trauben mit den Zibeben zusammen und keltert sie dann auch zusammen. Man erhält so einen Most, dessen Zuckergehalt den der gewöhnlichen Moste wegen der Beimengung von Trockenbeeren übersteigen muss, denn in den letzteren ist ja der Saft infolge der Austrocknung konzentriert worden. Der durch regelrechte Vergärung dieses Mostes erhaltene Wein heisst Szamorodner. Er enthält etwa 12 g Alkohol in 100 ccm. Trotz dieser ziemlich weit fortgeschrittenen Vergärung bleibt dem fertigen Wein infolge der Konzentration des Mostes immer noch etwas Zucker erhalten. Die Menge desselben wechselt, weil je nach dem vom Zufall abhängigen Verhältnis, in dem gewöhnliche Beeren und Trockenbeeren bei der Ernte gewonnen wurden, schon der Zuckergehalt des Mostes ein verschiedener sein musste. Doch kann man sagen, dass die Szamorodner Weine im allgemeinen nur zuckerarm sein werden. Zwei von Barth untersuchte Proben waren ziemlich herb, sie enthielten nur 0,48 bezw. 0,86 g Zucker in 100 ccm. Nach Szabo kommen zwar auch wesentlich süssere vor, doch dürften das Ausnahmefälle sein, weil man dann, wenn so viel Trockenbeeren zur Verfügung stehen, dass man daraus hochkonzentrierte Szamorodner erhalten könnte, sie lieber für sich auslesen und in der gleich zu beschreibenden Weise gesondert verarbeiten wird.

Bringt man die ausgelesenen Zibeben in Bottiche und häuft sie darin auf, so sammelt sich am Boden des Fasses der durch die Eigenschwere der Trockenbeeren abgepresste Most und wird schliesslich abgezogen. Er ähnelt in vieler Beziehung, namentlich mit Rücksicht auf seine Konzentration und seinen Zuckergehalt, dem rheinischen Rosinenauslesemost, mit dem er ja auch nach seiner ganzen Bereitungsweise nahe verwandt ist. Auch darin zeigt sich diese Verwandtschaft, dass die Gärung des Mostes sehr langsam und träge fortschreitet, dass sie erst nach vielen Jahren beendet ist und dass dabei, trotz des zur

---

[1]) J. Szabo, Weinlaube **12**, p. 86, 1880. A. W. v. Babo, Weinlaube **14**, p. 4, 1882. L. Roesler, Zeitschrift für analytische Chemie **34**, p. 354—361, 1895. M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 20—38, 1896. W. Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie **36**, p. 126 u. 138, 1897. E. László, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1897, p. 175—180.

Digitized by Google

Verfügung stehenden hohen Zuckergehaltes, das Maximum der Alkoholbildung nicht erreicht wird. Ein solcher Wein, den Barth untersuchte, enthielt nur 7,22 g Alkohol in 100 ccm; nach C. Reitlechner[1]) soll der Alkoholgehalt meist nur wenig mehr als 6 g in 100 ccm betragen. Diese ausschliesslich aus dem freiwillig ablaufenden Most der Zibeben gewonnenen, milden und überaus duftigen, sehr kostbaren Weine führen den Namen Tokayer Essenz. Als Typus ihrer Zusammensetzung mag die weiter unten mitgeteilte Analyse dienen; doch kommt der Zuckergehalt häufig noch höher, er erreicht nach Babo[2]) 30 bis 44 %.

Die dritte und meist verbreitete Klasse der süssen Tokayer Weine, die Tokayer Ausbruchweine, gewinnt man, indem man die Zibeben mit Most gewöhnlicher Trauben extrahiert und so den letzteren an Zucker und sonstigen Mostbestandteilen anreichert. Zu diesem Zwecke werden die Trockenbeeren mit den Füssen zertreten oder mit Traubenmühlen gemaischt. Von der so erhaltenen Maische bringt man je nach der Konzentration, die man erzielen will, eine geringere oder grössere Menge zu dem Most. Dieses Hinzubringen erfolgt in Butten, das sind hölzerne Gefässe von 30 l Inhalt. Je nach der Anzahl der mit Maische gefüllten Butten, die man zu einem (136 bis 140 l enthaltenden) Fass Most hinzusetzt, nennt man die später resultierenden Weine ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfbuttige Ausbruchweine. Das Gemisch der Maische und des Mostes wird 12 bis 48 Stunden zusammen gelassen, dann werden die Hülsen und Kerne der zugesetzten Trockenbeeren mit Hilfe von Presssäcken abgeseiht. Der ablaufende Most kommt in Lokalen, die auf 25° C. angeheizt sind, zur Vergärung. Nach 3 bis 4 Jahren ist der Wein fertig. Sein Alkoholgehalt erreicht nahezu das Maximum, er beträgt fast immer 11 bis 12,5 g in 100 ccm. Wegen der Verschiedenheit des Zuckergehaltes der Trockenbeeren in verschiedenen Jahrgängen ist jedoch ein mit einer bestimmten Anzahl Butten bereiteter Ausbruchwein aus dem einen Jahr bald mehr, bald minder süss, als aus dem anderen. Im allgemeinen sind aber natürlich die mehrbuttigen die süsseren. Barth fand in einem 1883er einbuttigen 3,93 g, in einem 1880er dreibuttigen 7,22 g, dagegen in einem 1885er dreibuttigen Tokayer Ausbruch nur 3,25 g Zucker in 100 ccm. László analysierte vierbuttige Weine mit 5,40 und 6,74 g, fünfbuttige mit

[1]) Weinlaube 18, p. 337, 1886.

[2]) Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft. Berlin 1883, 2, p. 794.

Digitized by Google

4,82 g und mit 10,82 g Zucker in 100 ccm. Die bei uns als Medizinaltokayer in den Handel gebrachten Ausbrüche enthalten sehr oft 20 bis 25 g Zucker in 100 ccm. Die abgepressten Trester der Trockenbeeren halten noch viel Most zurück, sie werden mit einer neuen Portion Most nachgepresst und dieser liefert dann einen Wein, den man Forditás nennt. Eine andere Art Nachwein, der Máslás, wird bereitet, indem man das Geläger der Szamorodner oder der Ausbrüche mit trockenem Hegyaljaer Wein übergiesst[1]).

Nach dem hier geschilderten Verfahren werden auch in anderen Gegenden Ungarns, z. B. im weiteren Umkreis der Domäne Ménes im Arader Komitat, in Ruszt und am Badacsonberge, Ausbruchweine bereitet. Nur beschränkt man sich hier nicht auf die Benutzung der einheimischen, am Stock eingetrockneten Zibeben. Man benutzt an deren Stelle vielfach ausländische, durch nachträgliches Eintrocknen gewöhnlicher Trauben gewonnene Rosinen, und zwar namentlich Malagarosinen, sowie die bekannte Elemisorte: ein Verfahren, das im neuen ungarischen Kunstweingesetz vom 30. Juni 1893[2]) ausdrücklich gebilligt wird. Dieses Gesetz verbietet nur, derartigen Wein, bei dessen Bereitung ausländische Rosinen verwendet wurden, unter der Bezeichnung Tokayer, Hegyaljaer oder Szamorodner in den Verkehr zu bringen. Es gestattet aber, mit dieser einen Ausnahme, einen solchen Wein nach der Gegend zu benennen, deren natürlichem Produkt sein Charakter entspricht. Diese Ausbruchweine aus ausländischen Rosinen, bei deren Herstellung die letzteren übrigens meist nicht mit Most, sondern mit Jungwein extrahiert werden, sind chemisch bisher noch nicht mit Sicherheit von den echten Tokayer Ausbrüchen zu unterscheiden. Barth weist darauf hin, dass in der am Stock eingetrockneten, also überreif gewordenen Zibebe die Lävulose vor der Dextrose vorwaltet. In den Rosinen jedoch, die als eben vollreife Trauben geerntet und dann auf Strohtennen oder — wie in Malaga — auf der Sonne exponierten Beeten[3]) getrocknet wurden, stehen beide Zuckerarten nahezu im Verhältnis 1 : 1. Nach Babo verleiht jede Traubensorte als Rosine dem Wein einen anderen Geschmack. Auch geben nur die frisch gelesenen Zibeben einen rein schmeckenden Süsswein, älter gewordene Trockenbeeren verleihen dagegen einen strengen Geschmack.

[1]) L. Roesler, Oesterreichischer Liqueurfabrikant 2, p. 74, 1882. In der Méneser Gegend gebraucht man übrigens den Namen Máslás für die dort bereiteten Ausbruchweine.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, p. 120—124 u. 179—184, 1894.

[3]) E. v. Mayersbach, Weinlaube 9, p. 283, 1877.

Digitized by Google

Auch in anderer Beziehung ist das erwähnte ungarische Weingesetz sehr milde. Es gestattet das Zuckern des Mostes mit reinem Zucker aller Art, auch mit reinem „Obstzucker", sowie mit Rosinen, die Vermischung mit reinem Sprit oder Cognac ohne Festsetzung irgend einer Grenze, ferner die Konzentration des Mostes durch Einkochen und die Entsäuerung desselben mit kohlensaurem Kalk oder Kali. Ebenso erlaubt es das Spriten des Weines, die Entsäuerung desselben, den Ersatz fehlender Säure durch Zusatz von Weinstein, Weinsäure und Aepfelsäure, die Versüssung des Weines — mit Ausnahme des in der Tokayer Gegend gewachsenen — mit reinem Zucker, Karamel und Rosinen, und schliesslich auch die Färbung mit Safflor[1]).

Es können demnach Getränke hergestellt werden, denen man auf Grund dieses Gesetzes die Berechtigung, sich „Ungarsüsswein" etc. zu nennen, nicht streitig machen kann, und deren Charakter in jeder Beziehung von dem geschilderten der feinen süssen Ungarweine verschieden ist. Es wird dem Chemiker, der solche Weine zu beurteilen hat, daher in erster Linie die Aufgabe zufallen, darauf hinzuweisen, dass sie in ihrem Typus von dem der Ausbruchweine abweichen und er wird näher festzustellen haben, nach welchen Richtungen hin sich diese Abweichungen ergeben. Nach den Anschauungen massgebender Kreise kann man von einem stumm gespriteten Moste oder einem durch Zuckerzusatz versüssten gewöhnlichen Ungarwein nicht diejenige Wirkung als Medizinalwein erwarten, die man einem hochkonzentrierten Ausbruchwein zuerkennen muss. Es bleibt also nötig, Unterschiede zu machen, trotzdem alle diese verschiedenen Weinbereitungsarten durch das ungarische Gesetz gut geheissen werden.

Die griechischen Süssweine[2]) gehören, ebenso wie die bisher besprochenen Typen, in die Klasse der Trockenbeerweine. Sie zeigen jedoch einen wesentlich geringeren Grad der Konzentration, wie die vorhergehenden. Man bereitet sie zum Teil aus am Stocke überreif

[1]) Vor einigen Wochen hat die ungarische Regierung einen Entwurf abgeänderter Ausführungsbestimmungen zu diesem Gesetz eingebracht (Weinlaube **29**, p. 110, 1897). Derselbe ändert an dem oben angeführten nichts wesentliches. Wichtig ist nur die Vorschrift, dass der zum Versüssen des Mostes oder Weines dienende Zucker ausschliesslich in Most oder Wein aufgelöst werden darf, dagegen nicht in Wasser. Dementsprechend wird auch die Anwendung von Sirup, insbesondere Invertzuckersirup, und von mit Wasser getränkten Rosinen verboten.

[2]) M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 21—38, 1896. E. List, ebendaselbst **3**, p. 81, 1896. W. Fresenius, Zeitschr f. analyt. Chemie, **36**, S. 105, 123, 136, 1897.

Digitized by Google

gewordenen Rosinen, die jedoch minder weit eingetrocknet sind, wie die Tokayerzibeben und nur einen Most von 28 bis 33 % Zucker liefern. Vor allem aber verwendet man zu ihrer Herstellung gewöhnliche Rosinen, insbesondere diejenigen der Moskatotraube, die meist nur kurze Zeit zum Eintrocknen an der Sonne ausgelegt waren. Der Gärung des aus Trockenbeeren der einen oder anderen Art gekelterten Mostes bereitet man durch Spritzusatz in den meisten Fällen ein vorzeitiges Ende und erreicht dadurch, dass trotz der geringen Konzentration relativ zuckerreiche Weine erhalten werden. Hier haben wir also die schon erwähnte Kombination verschiedener Methoden der Süssweinbereitung vor uns. Namentlich die wegen ihres niedrigen Preises beliebten Samosweine werden nach diesem Verfahren gewonnen.

Den konzentrierten Weinen, die unter Verwendung von Trockenbeeren hergestellt wurden, reiht sich eine zweite Gruppe an, bei denen die Konzentration in einer anderen Art bewirkt wird, die uns übrigens schon im ungarischen Kunstweingesetz als eine auch im Geltungsbereich desselben erlaubte Manipulation bezeichnet wurde. Sie erfolgt durch Einkochen des Mostes auf ein erheblich geringeres Volumen als das ursprüngliche. Selbstverständlich gerät ein so behandelter Most nicht mehr in spontane Gärung, weil durch die hohe Temperatur, der er ausgesetzt war, alle Hefekeime getötet wurden. Er bedarf deshalb eines Zusatzes von frischem Most, durch den ihm die nötigen Gärungsorganismen wieder zugeführt werden, so dass aus ihm ein, je nach dem Verhältnis der Konzentration, mehr oder minder süsser Wein erhalten wird. Doch werden auch süsse Weine bereitet, indem man den eingekochten Most zu fertigem trockenen Wein hinzusetzt.

Das Einkochen des Mostes geschieht mit den primitivsten Hilfsmitteln; es erfolgt fast immer in offenen Kesseln auf freiem Feuer. Infolgedessen fallen meist kleine Mengen Zucker, insbesondere ein Teil der leicht zersetzlichen Lävulose, der Zerstörung anheim. Dabei bilden sich karamelartige Produkte, die wir auch in den so bereiteten Weinen wiederfinden und die denselben eine lichtbraune bis tiefbraune Farbe verleihen.

Die Produkte, welche man aus dem so konzentrierten Moste erhält, werden meist auch noch gespritet, so dass wir auch hier dem kombinierten Verfahren begegnen. Den geringsten Spritzusatz unter den hierher gehörenden Weinen dürften wohl die sizilianischen Marsalaweine [1]) erfahren; sie stellen daher — allerdings bei geringer Konzen-

[1]) K. Weinlaube **15**, p. 496, 1883. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, p. 118 u. 132, 1897.

Digitized by Google

tration — den Typus der Gärungsprodukte von eingekochtem Most relativ am reinsten dar. Sie werden aus einem Gemenge von 5 bis 10 Teilen auf ein Drittel eingekochtem Most mit 95 bis 90 Teilen frischem Most bereitet und erhalten, wie gesagt, in der Regel nur einen unbedeutenden Alkoholzusatz. Ihr Zuckergehalt ist niedrig, er beträgt meist nur 3 bis 5 g in 100 ccm, was von der Geringfügigkeit des Zusatzes von konzentriertem Most herrührt. Der Marsala ist ein Wein von äusserst gleichmässigem Typus, weil er in seiner Heimat in sehr grossen Lagerfässern von 125 bis 500 hl Inhalt aufbewahrt wird, die nie völlig geleert werden, sondern in denen immer älterer Wein mit neuem verschnitten wird.

Die verschiedensten Bereitungsweisen süsser Weine finden wir in der spanischen Provinz Malaga[1]). Dort werden meist weisse Trauben gebaut; die Hauptsorte ist die Pedro Jimenez-Rebe. Sie wird in den gebirgigen Lagen im September gelesen und direkt zur Herstellung trockenen Weines, des „vino seco", benutzt. In den tieferen Lagen und in der Ebene findet die Lese schon im August statt und man bereitet hier fast aus der gesamten Ernte Trockenbeeren. Das Trocknen der Trauben geschieht in den Weinbergen selbst auf den sogenannten „paseros", das sind mit Kies oder Sand beschüttete, nach Süden abfallende Halden. Die Trockendauer beträgt 10 Tage. Aus den erhaltenen Rosinen wird ein süsser Ausbruchwein, der „vino dulce" bereitet.

Die Süssweine, welche exportiert und in der ganzen Welt als Malaga getrunken werden, sind mit diesem vino dulce nicht identisch. Sie sind vielmehr Verschnitte des „seco" oder des „dulce" mit einer oder mehreren eigens hierzu hergestellten Flüssigkeiten oder Verschnitte dieser letzteren untereinander. Diese Flüssigkeiten sind der „vino maestro", der „vino tierno", die „arope" und der „color". Der vino maestro ist eben angegorener gewöhnlicher Most, der durch einen Zusatz von 17% Alkohol stumm gemacht ist. Der vino tierno ist der mit 1/6 Alkohol versetzte Most zerdrückter Trockenbeeren, die vor dem Pressen mit 1/3 Wasser gemaischt werden, weil die Masse sonst so dick wäre, dass gar kein Saft ausfliessen würde. Die arope wird durch Einkochen des vino dulce auf ein Drittel erhalten[2]). Kocht man arope

[1]) H. Partiot, Weinlaube 9, p. 165, 1877. N. N. Weinlaube 13, p. 416, 1881. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, p. 108, 120 u. 134, 1897.

[2]) B. Haas (Mitteil. d. Versuchsstation in Klosterneuburg. Heft 5, Tab. 21, 1888) teilt eine Analyse von arope mit. Das spezifische Gewicht war 1,3046. 100 ccm enthielten 81,50 g Gesamtextrakt, 67,74 g Zucker, 1,30 g freie Säure, 1,88 g Mineralstoffe etc.

Digitized by Google

mehrere Stunden über freiem Feuer unter Ueberschäumen auf $^2/_5$ ein und bringt den Rückstand mit warmem Wasser und Most wieder auf das ursprüngliche Volumen, so erhält man den color.

Der Malagawein wird also je nach seiner Zusammenstellung aus diesen verschiedenartigen Ingredienzien bald den Charakter eines gespriteten, bald den eines konzentrierten Weines zeigen, bald auch wird er die Charaktere beider vereinigen. Eine für den Export nach Deutschland bestimmte Mischung soll aus 480 l maestro, 64 bis 80 l arope und 16 bis 32 l color bestehen. Die Spanier geben übrigens dem seco und dem dulce den Vorzug vor derartigen Verschnitten.

Als diejenigen Weine, die am reinsten den Typus der gespriteten Weine darstellen, sind der Portwein und der Sherry zu nennen. Bei ihnen ist in der Regel den Einflüssen des Alkoholzusatzes nur durch eine ganz minimale Konzentration nachgeholfen. Auch der Madeira, auf dessen Bereitung ich im übrigen nicht weiter eingehe, gehört zu dieser Klasse.

Die Portweine[1]) entstammen dem Weingebiet von Oporto, das sich von Mezao Frio an längs beider Ufer des Douro 70 km aufwärts erstreckt. Man baut dort eine grosse Anzahl verschiedener roter Traubensorten, die in der Mitte des September reifen. Die Trauben werden durch Treten mit den Füssen zerquetscht, worauf man die Maische in den Treträumen dem Eintritt der Gärung überlässt. Der Most enthält meist 25 bis 30 % Zucker. Sobald die Gärung bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten ist, wird die Maische, die dann neben ziemlich viel Alkohol immer noch unvergorenen Zucker enthält, gehörig durchgearbeitet, abgekeltert und der noch arbeitende Wein in die tiefer stehenden Lagerfässer abgelassen. In diese hat man zuvor für je 5 hl Inhalt 16 l oder noch mehr Alkohol gegossen, so dass der angegorene Most bereits hier einen geringen Spritzusatz erfährt. Ende März wird der junge Wein von der lia oder Hefe abgezogen und meist abermals gespritet. Später wird er im Ausfuhrhafen noch einmal durch Spritzusatz auf einen Alkoholgehalt von ca. 16 g in 100 ccm gebracht. Billige Sorten erhalten zur Vermehrung ihrer Süsse mitunter einen Zusatz einiger Prozente „geropiga". Das ist stumm gespriteter Most, der eventuell vor dem Spriten konzentriert wurde. Der Zuckergehalt der Portweine schwankt meist zwischen 4 g und 8 g in 100 ccm.

[1]) E. M., Weinlaube **10**, p. 268, 1878. A. v. Sterr, Weinlaube **14**, p. 40, 1882; **15**, p. 279, 304, 338, 364, 1883. W. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie **36**, p. 109, 119, 132, 1897.

Digitized by Google

Die roten Portweine zeichnen sich vor anderen Südweinen durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Gerbstoff aus. Ich fand bei 8 Proben, die aus zuverlässiger Quelle stammten, 0,080 bis 0,157 g in 100 ccm, im Mittel 0,114 g. Das Auftreten solch grösserer Mengen dieses Bestandteiles erklärt sich natürlich ganz zwanglos aus der Bereitung des Weines, bei der die ungekelterte Maische über den Trestern in Gärung kommt. In einem weissen Portwein fand ich dagegen nur 0,027 g Gerbstoff in 100 ccm.

Die blaurote Farbe des Portweines ändert sich im Laufe der Zeit, sie geht allmählich in Rubinrot, nach 10 Jahren in Braunrot, nach 20 bis 40 Jahren in Gelb über. Solch alter Portwein ist dann von weissem Port durch die Farbe nicht mehr zu unterscheiden. Händler sollen zuweilen den roten Portwein mit Weisswein verstechen, um ihm so den Anschein höheren Alters zu geben.

Die Portweine werden häufig in ihrem Ursprungslande künstlich gefärbt und zwar mit Hilfe des Saftes der Hollunderbeeren (Sambucus nigra), die man eigens zu diesem Zweck in den dortigen Weingegenden kultiviert. Obwohl die Färbung des Weines mit diesen sogenannten „bagu" schon 1756 bei Strafe lebenslänglicher Deportation verboten wurde, obwohl man damals im Weinbaudistrikte und 5 leguas Umkreis alle Hollunderbäume ausrottete, hat sich dieser Brauch nicht beseitigen lassen.

Auch der Sherry[1]) oder Jerez, welcher der spanischen Provinz Cádiz entstammt, wird in derselben Weise, wie der Portwein bereitet, indem man die Gärung des Mostes anfangs bis zu einer gewissen Grenze fortschreiten lässt und sie dann durch Spritzusatz abschneidet. Gewisse Varietäten erhalten einen Zusatz von konzentriertem Most, andere werden durch Verschnitt mit einem einheimischen Ausbruchweine versüsst. Der Alkoholgehalt ist immer sehr hoch; er überschreitet bei den echten Proben meist 16 g in 100 ccm. Der Zuckergehalt ist dagegen niedrig, er beträgt 1 bis 5 g in 100 ccm; manche Proben sind sogar völlig trocken. Den Gerbstoffgehalt zweier Sherrys, die mir aus zuverlässiger Quelle zugegangen waren, bestimmte ich zu 0,027 bezw. 0,028 g in 100 ccm.

Alle echten Sherryweine weisen übrigens einen hohen Schwefelsäuregehalt auf. W. Fresenius und Borgmann beobachteten bis zu

---

[1]) A. v. Babo, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft 2, p. 854, 1883. W. Fresenius und E. Borgmann, Zeitschr. für analyt. Chemie 28, p. 71—77, 1889. W. Fresenius, ebendaselbst 36, p. 108, 117 u. 130, 1897.

Digitized by Google

0,405 g SO_3, entsprechend 0,881 g K_2SO_4 in 100 ccm. Alle von diesen Verfassern untersuchten Proben enthielten mehr als 0,092 g SO_3 in 100 ccm, also soviel, dass sie nach den bei uns geltenden Anschauungen als übermässig gegipst beanstandet werden müssten. In der That wird auch an den Herstellungsstätten des Sherry das Gipsen in ganz hervorragendem Masse geübt und die Produzenten behaupten, dass sie bei Unterlassung dieser Manipulation keine haltbaren Weine bereiten könnten. Sie würden eher auf den Absatz nach Deutschland verzichten, als dass sie das Gipsen aufgäben. Man wird bei der Beurteilung solcher Weine dieser Thatsache Rechnung tragen, und ihnen hinsichtlich ihres Schwefelsäuregehaltes eine Stellung ausserhalb der sonst üblichen Normen belassen müssen. Die gleiche Ausnahmestellung ist auf Grund der Untersuchungen von W. Fresenius auch den vorhin erwähnten Marsalaweinen einzuräumen. Wollte man sich dieser Einsicht verschliessen und diese Weine auf Grund zu hohen Schwefelsäuregehaltes beanstanden, so würde man damit den Bezug echten Sherrys und Marsalas völlig unmöglich machen.

Man ist auch in sonstiger Beziehung gezwungen, die Süssweine und Südweine aus anderen Gesichtspunkten zu beurteilen als die einheimischen. Es wäre doch grundfalsch, wenn man sagen wollte, die Sherrys seien samt und sonders gefälscht, weil sie in starkem Masse gespritet sind. Die Beurteilung, welche man solchen Weinen auf Grund einer chemischen Analyse zu Teil werden lassen kann, vermag sich ausschliesslich auf die Frage zu erstrecken, ob sie dem normalen Typus der Klasse angehören, deren Namen sie führen. Wenn dieser Normaltypus eben ein stark gespriteter und gegipster, oder ein in irgend einer anderen besonderen Weise bereiteter Wein ist, so kann man vielleicht behaupten, dass er für ganz bestimmte Zwecke ungeeignet sei, aber man hat kein Recht, von Verfälschung zu sprechen.

Zur weiteren Kennzeichnung der besprochenen Typen teile ich im folgenden einige Analysen von Süssweinen und Südweinen mit, an die sich eine kurze Besprechung des allgemeinen chemischen Charakters derselben reihen soll.

Betrachten wir die Analysen der Süssweine, so nehmen wir wahr, dass — abgesehen von Weinen, wie Tokayer Essenz, deren Gärung unter ganz abweichenden Bedingungen verläuft — ein Teil derselben Glycerin-Alkoholverhältnisse aufweist, die an das uns bekannte Minimum 7:100 nahe herankommen, während andere weit dahinter zurückbleiben. Die ersteren sind natürlich die Weine, deren Alkohol ausschliesslich durch Gärung entstand; die letzteren sind die gespriteten. Die Entstehungsgeschichte

Digitized by Google

Bezeichnung	1868er Steinberger	1866er Tokayer Essenz	Ungar. Ausbruchwein	Süsser Ungarwein	Marsala	Malaga	Malaga	Sherry
Bereitungsweise	Aus edelfaulen Rosinen	Aus Zibeben	Extraktion von Rosinen durch Most oder Wein	Etwas konzentr., mit Rohrzucker versüsst und gespritet	Vorwiegend konzentriert: Geringe Konzentration	Vorwiegend konzentriert: Hohe Konzentration	Vorwiegend gespritet	Vorwiegend gespritet
Analytiker	C. Neubauer	M. Barth	W. Fresenius				L. Grünhut	W. Fresenius
Spezifisches Gewicht bei 15°	1,0390	1,1098	1,0923	1,0495	1,0017	1,0462	1,0544	0,9964
Polarisation, direkt	— 8,3°	—11,15° [1]	— 12,5°	— 1,4°	— 1,3°	— 5,8°	— 6,23° [2]	— 1,43°
Polarisation n. d. Inversion	—	—11,15° [1]	— 12,3°	— 4,0°	— 1,3°	— 5,8°	— 6,50° [2]	— 1,43°
Polarisation n. d. Vergärung	—	—	± 0	± 0	± 0	± 0	+ 0,24°	± 0
100 ccm enthalten Gramm								
Alkohol	9,61	7,22	10,10	12,03	15,15	13,31	14,15	15,81
Extrakt	14,58 [3]	32,20 [3]	28,30 [3]	18,01 [3]	6,35 [4]	17,53 [3]	20,02 [3]	4,89 [4]
Zuckerfreies Extrakt	—	7,26	3,79	3,16	3,07	3,86	2,66	1,87
Mineralstoffe	0,32	0,280	0,48	0,34	0,34	0,47	0,405	0,42
Freie Säuren, berechn. als Weinsäure	0,84	0,74	0,66	0,443	0,570	0,547	0,412	0,33
Flüchtige Säuren, berechn. als Essigsäure	—	0,124	0,163	0,086	0,136	0,185	0,120	—
Nichtflüchtige Säuren, berechn. als Weinsäure	—	0,585	0,456	0,335	0,400	0,316	0,262	—
Glycerin	—	1,80	0,52 [5]	0,37 [5]	0,81 [5]	0,54 [5]	0,41	0,43 [5]
Dextrose	8,38	9,46 [6]	24,51 [7]	13,29 [7]	3,28 [7]	13,67 [7]	8,96 [6]	3,02 [7]
Lävulose		15,48 [6]					8,40 [6]	
Rohrzucker	—	0	0	1,56	0	0	0	0
Phosphorsäure	—	0,084	0,067	0,025	0,027	0,049	0,027	—
Schwefelsäure	—	0,003	0,063	—	0,103	0,087	—	0,375
Auf 100 Theile Alkohol kommt Glycerin	—	24,93	5,15	3,08	5,35	4,06	2,90	2,72

[1]) Bei 15° C. — [2]) Bei 20° C. — [3]) Berechnet nach der Tabelle von Halenke und Möslinger. — [4]) Berechnet nach der Tabelle von Windisch. — [5]) Nach Borgmann. — [6]) Nach Soxhlet-Sachsse. — [7]) Nach Allihn-Meissl, berechnet als Invertzucker. — [8]) Nach Halenke und Möslinger.

Digitized by Google

der Weine prägt sich also in der Zusammensetzung des fertigen Produktes auf das deutlichste aus. Eine Glycerinbestimmung gibt uns daher wichtige Aufschlüsse über den Charakter eines Süssweines und man sollte sie immer ausführen [1]), obwohl die Methoden, welche dazu dienen können, nur mangelhaft sind. Namentlich ein früher viel benütztes, von Borgmann [2]) herrührendes Verfahren gibt leicht etwas zu niedrige Resultate, weshalb in vielen hergehörenden Analysen das Verhältnis des Glycerins zum Alkohol den Wert 7:100 nur nahezu, nicht aber völlig erreicht.

Die Weine, deren Alkoholgehalt ausschliesslich durch Gärung entstand, müssen, wenn sie in normaler Weise bereitet sind, ihren Zuckergehalt einer Konzentration des Mostes verdanken, sei es nun dass diese mit Hilfe von Trockenbeeren oder durch Einkochen erreicht wurde. Ist das wirklich der Fall, so besitzen die Weine nicht nur einen mehr oder minder hohen Gehalt an Zucker, sondern sind auch an sonstigen Extraktstoffen merklich reicher, als trockene Weine. Von diesem Gesichtspunkt aus hat E. List [3]) zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass konzentrierte Süssweine einen bestimmten Minimalgehalt an sogenanntem „zuckerfreien Extrakt", also an Gesamtextrakt minus Zucker besitzen müssen. Er hat die Menge desselben als ein Kennzeichen der Weine dieser Klasse bezeichnet. Um sich eine grössere Sicherheit darüber zu verschaffen, dass das durch die Analyse festgestellte zuckerfreie Extrakt wirklich auch Traubenextrakt sei, bestimmt List auch den Phosphorsäuregehalt des Weines. Die Phosphorsäure als ein charakteristischer Extraktbestandteil muss mit der zunehmenden Konzentration ebenfalls zunehmen und muss sich deshalb in konzentrierten Süssweinen in grösserer Menge finden, als in anderen Weinen [4]).

List hat damals Grenzzahlen für den Gehalt eines echten konzentrierten Süssweines an zuckerfreiem Extrakt und Phosphorsäure aufgestellt, die für die Beurteilung dieser Produkte lange Zeit aus-

---

[1]) W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, p. 69, 1889. R. Kayser, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 18, 1894. W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, p. 391, 1896.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, p. 239, 1882.

[3]) Bericht über die 5. Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chemie. Berlin 1887, p. 41—61.

[4]) Nur aus diesem Grunde legt man bei der Beurteilung von Medizinalsüssweinen Wert auf den Phosphorsäuregehalt, nicht aber etwa deshalb, weil man der Phosphorsäure direkt bedeutende diätetische Wirkungen zuschriebe.

Digitized by Google

schliesslich massgebend waren, bis W. Fresenius[1]) zeigte, dass hier individualisiert werden müsse, wie das von List selbst ursprünglich beabsichtigt und nur nicht deutlich ausgesprochen worden sei. Fresenius weist mit Recht darauf hin, dass, je höher der Zuckergehalt eines konzentrierten Süssweines sei, auch um so mehr zuckerfreies Extrakt und Phosphorsäure in ihm vorhanden sein müsse. Ist die Konzentration des Weines geringer, so dürfen auch die betreffenden Werte entsprechend niedriger sein. Es gibt also keine allgemein giltigen Grenzzahlen, sondern man hat für jeden vorliegenden Konzentrationsgrad besondere zu ermitteln. Der Betrag derjenigen für zuckerfreies Extrakt hängt ohnedies von der Art und Weise ab, wie man die Analysenergebnisse berechnet. Je nachdem man den Extraktgehalt aus dem spezifischen Gewicht des entgeisteten Weines mit Hilfe der Tabellen von Windisch oder der von Halenke und Möslinger oder noch anderer ermittelt, erhält man verschiedene Zahlen. Ebenso ergeben sich Verschiedenheiten, wenn man den Zucker bei der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung in der früher üblichen Weise als Dextrose, oder in der jetzt allgemein angenommenen als Invertzucker berechnet. Bei Gegenwart von rund 20 % macht das allein eine Differenz von 1 % aus. Dieselben Schwankungen, die so Extrakt- und Zuckergehalt zeigen, müssen auch in der Differenz beider, bei dem zuckerfreien Extrakt sich finden.

Man ist zur Zeit damit beschäftigt, von diesen Gesichtspunkten aus neue Grenzzahlen aufzustellen. Für Tokayer Ausbrüche, die mehr als 18 g Zucker in 100 ccm enthalten, wird man beispielsweise mindestens 3,5 g zuckerfreies Extrakt[2]) und 0,055 g Phosphorsäure in 100 ccm fordern müssen. Eine endgiltige und allgemein verbindliche Regelung ist jedoch noch nicht erfolgt, so dass ich von weiteren Mitteilungen hierüber absehe. Unsere Analysentabelle gewährt uns auch ohnedies ein völlig hinreichendes Bild von dem Gehalt der Weine an zuckerfreiem Extrakt und Phosphorsäure bei verschieden hohem Konzentrationsgrade.

Süsse Weine, die weder gespritet sind, noch im Sinne der vorstehenden Ausführungen als konzentrierte sich erweisen, können ihre Süssigkeit nur einem direkten Zusatz von Zucker verdanken, sind also nichts als künstlich versüsste trockene Weine. Man pflegt sie mit Recht in den meisten Fällen als verfälscht anzusehen, denn diese Art

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1, p. 494—502, 1894.

[2]) Extrakt nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker.

Digitized by Google

der Herstellung ist in keinem einzigen Weinproduktionsgebiet die offiziell anerkannte und allgemein übliche. Die einzige Ausnahme macht, wie bereits erwähnt, Ungarn, dessen Weingesetz auch das erlaubt.

Der Zucker der Süssweine ist ein Gemisch von Lävulose und Dextrose. Das Verhältnis, in welchem diese beiden Bestandteile zusammentreten, weicht jedoch häufig von dem Invertzuckerverhältnis 1:1 ab, indem die Lävulose merklich vorwaltet. Das wird vor allem bei denjenigen Weinen der Fall sein, welche durch direkte Vergärung eines konzentrierten Mostes oder durch Unterbrechung der Gärung eines gewöhnlichen Mostes mittels Spritzusatzes erhalten wurden. Barth fand in den von ihm untersuchten Süssweinen dieser Klasse 1,2 bis 6,4mal so viel Lävulose als Dextrose. Das Ueberwiegen der ersteren erklärt sich aus der früher erwähnten Eigenschaft der meisten Heferassen, von den beiden Komponenten des ursprünglichen Invertzuckers die Dextrose rascher zu vergären, als die Lävulose. Im Gegensatz hiezu werden im allgemeinen diejenigen Weine noch das unveränderte Invertzuckerverhältnis aufweisen, deren Süssigkeit ihnen erst nach beendigter Gärung verliehen wurde. Es ist hiefür gleichgiltig, ob das durch Zuckerzusatz oder mit Hilfe von Trockenbeeren oder durch Verschnitt mit Most geschehen ist. Ausnahmen werden sich nur dann zeigen, wenn bereits in den zugesetzten Trockenbeeren mehr Lävulose als Dextrose vorhanden war [1]).

Rohrzucker wird zur Herstellung versüsster Weine ziemlich häufig benützt, man trifft ihn in dem fertigen Produkte aber nur sehr selten an, weil er — gerade so, wie wir das früher sahen — durch das Invertin des Weines in den meisten Fällen in Invertzucker gespalten wird. Unter normalen Verhältnissen können es höchstens sehr kleine Reste sein, die sich dieser Umwandlung entziehen. Weine, die relativ grosse Mengen unveränderten Rohrzuckers enthalten, erwecken mir immer den Verdacht, völlige Kunstprodukte zu sein, die nie mit gärendem Most in Berührung gekommen sind. Derartige Flüssigkeiten enthalten natürlich kein Invertin und können deshalb nicht die Saccharose invertieren.

Neben Zucker finden sich in manchen Süssweinen noch andere Bestandteile, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen. A. Born-

---

[1]) J. König u. W. Karsch, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, p. 1—11, 1895. J. König, Chemiker-Zeitung **19**, p. 999, 1895. M. Barth, Forschungsberichte über Lebensmittel **3**, p. 21—38, 1896.

Digitized by Google

träger[1]) hat es als wahrscheinlich hingestellt, dass in vielen dunkelbraunen Malagaweinen sich eine fremdartige, rechtsdrehende Substanz findet. Sie ist vermutlich eines der vorhin schon erwähnten karamelartigen Zersetzungsprodukte, in welche der Zucker bei dem starken Einkochen des Mostes teilweise übergeht. W. Fresenius[2]) hat diese Substanz dann auch thatsächlich aufgefunden und gezeigt, dass sie zum grössten Teil unvergärbar ist. Auch ein von mir untersuchter Malaga, dessen Analyse oben mit abgedruckt ist, enthielt dieselbe. Als durch Einsaat von Bierhefe in den entgeisteten Wein aller vorhandene Zucker vergoren war, wies der Gärrückstand noch eine Drehung von + 0,24° Wild auf.

Von anderer Natur, mindestens von anderer Entstehungsart, dürfte die rechtsdrehende Verbindung sein, die Barth[3]) in der von ihm untersuchten Tokayer Essenz auffand. Er hat ihre Eigenschaften nicht näher studiert, vermutet jedoch, dass sie mit der Isomaltose nahe verwandt sei und sich während der langen Lagerung des Weines durch einen Reversionsvorgang aus einem Teil des zurückbleibenden Zuckers gebildet habe. Er glaubt ferner, dass die früher von uns erwähnte Rechtsdrehung sehr alter Ausleseweine, wie sie C. Schmitt beobachtete, auf das Vorkommen derselben Substanz zurückzuführen sei.

Ich habe in Ausbruchweinen öfter linksdrehende Substanzen beobachtet, die zwar nicht geradezu unvergärbar, aber doch jedenfalls sehr schwergärig waren. Auf Fehlingsche Lösung scheinen sie nicht allzustark einzuwirken, so dass es sich wahrscheinlich um Verbindungen aus der Gruppe des Lävulosins handelt. Ich vermute, dass sie aus den Trockenbeeren stammen und dass sie mit jenen identisch sind, die Jay — wie wir früher hörten — in trockenen Rosinenweinen beobachtete.

Es erübrigt noch, einer letzten Eigentümlichkeit im chemischen Charakter der Süss- und Südweine zu gedenken, auf die zuerst W. Fresenius[4]) aufmerksam gemacht hat: ihres hohen Gehaltes an flüchtigen Säuren. Derselbe überschreitet fast durchweg und bei allen Typen diejenige Menge, die wir bei unseren heimischen Weinen bereits als ein Kennzeichen des Essigstiches ansehen. Die Süss- und Südweine vertragen aber, wegen ihres hohen Extraktgehaltes, diesen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, p. 207.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, p. 122, 1897.
[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **3**, p. 31, 1896.
[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, p. 497, 1894.

Digitized by Google

erhöhten Gehalt an flüchtigen Säuren, ohne uns stichig zu schmecken und verhalten sich auch sonst wie vollständig gesunde Produkte. Wir finden also hier dieselben Verhältnisse wieder, die wir bereits bei extraktreichen Rotweinen und alten Fassweinen kennen lernten. Man nimmt an, dass der höhere Gehalt der Süssweine und Südweine eine Folge der relativ hohen Temperatur ist, bei der die Gärung und Lagerung dieser Produkte ihren Verlauf nahm.

An nichtflüchtigen Säuren sind diese Produkte ärmer, als die trockenen Weine unserer Breiten. Die Ursache dieser Erscheinung darf man wohl darin suchen, dass unter dem Einfluss des wärmeren Klimas die mit der Traubenreife zusammenhängende Abnahme des Säuregehaltes weiter fortschreitet als bei uns.

Fast auf keinem Gebiet begegnet der Nahrungsmittelchemiker soviel Unzuträglichkeiten, wie auf dem des Handels mit Süss- und Südweinen. Nicht nur dass eine grosse Menge einfach versüsster Weine unter Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden, die von Rechts wegen nur konzentrierten Weinen zukommen, man begegnet auch oft vollständigen Kunstprodukten. In Cette und in Hamburg werden solche Kunstweine geradezu fabrikmässig dargestellt und es werden Getränke in die Welt versendet, deren Ingredienzien manchmal nichts anderes als Feigen, Datteln, Wasser, Sprit, Glycerin, Zucker, Weinstein und Kochsalz sind [1]). Sie werden im Handel zuweilen durch den Zusatz des Wortes „Façon" gekennzeichnet, also beispielsweise „Sherry-Façon" oder „Malaga-Façon" etikettiert.

Unsere Chemie des Weines würde unvollständig sein, wollte sie nicht auch den Champagner [2]) einer Besprechung unterziehen. Vor etwa 200 Jahren von den Mönchen zu Haut-Villers erfunden, ist dieser meist geschätzte aller Weine lange Zeit ausschliesslich in der Champagne, namentlich in der Gegend von Reims und Épernay hergestellt

[1]) Vergl. E. List, Archiv für Hygiene 1, p. 500, 1883. Derselbe, Süssweine, Vortrag etc. Hamburg u. Leipzig 1884. R. Scherpe, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, p. 640. W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, p. 129, 142, 1897.

[2]) W. Hamm, Das Weinbuch, 2. Aufl. Leipzig 1874, p. 193—197 u. 300—331. H. W. Dahlen, Die Weinbereitung. Braunschweig 1878, p. 828—873. C. Schmitt, Repertorium der analyt. Chemie 8, p. 84, 1883. E. List, Bericht über die 8. Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chemie. Berlin 1889, p. 7—28. H. Gerdolle, Berichte über die Verhandlungen der deutschen Weinbaukongresse, 11, p. 120—131, 1889; 13, p. 124—131, 1895. Derselbe, Weinbau und Weinhandel 14, p. 304, 1896. A. J., Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, p. 147.

Digitized by Google

worden. In Deutschland begann man mit der Champagnerbereitung erst in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts. 1850 waren bei uns 43 Fabriken mit einer Jahresproduktion von 1275000 Flaschen im Betriebe; jetzt werden in 150 Häusern jährlich 6000000 Flaschen hergestellt.

Wollen wir den Champagner von unserem rein chemischen Standpunkte aus charakterisieren, so müssen wir ihn als einen mit Kohlensäure unter Druck gesättigten, mit Zucker versüssten Wein bezeichnen. Das Prinzip, nach dem ein solches Getränk herzustellen ist, erscheint als ein ganz einfaches: dem Wein muss die bei der Gärung sich entwickelnde Kohlensäure erhalten bleiben. Die Gärung muss also in hermetisch verschlossenen Gefässen vor sich gehen, aus denen das fertige Produkt nicht mehr umgefüllt werden darf, sie hat deshalb in der Flasche ihren Verlauf zu nehmen, in der der Wein dereinst in den Handel gebracht werden soll.

Wollte man nun Most in eine Flasche bringen, diese verstopfen und den Inhalt vergären lassen, so erhielte man zwar einen mit Kohlensäure imprägnierten Wein, der jedoch von der Hefe getrübt wäre. Ein solches Produkt wird in dieser Weise bei Asti in Piemont bereitet, es ist als Asti spumante bekannt. Bei der Herstellung eines so feinen und vor allem so klaren Getränkes, wie der Champagner, sind aber noch eine Reihe besonderer Kunstgriffe zu beachten, die in ihrer Gesamtheit das sogenannte „französische System" bilden, das wir jetzt näher kennen lernen wollen.

Der Champagner wird fast ausschliesslich aus blauen Trauben bereitet. In der Champagne selbst benützt man vorwiegend den blauen Frühburgunder und auch die deutschen Fabriken kaufen vielfach den dort aus dieser Sorte gekelterten Jungwein für ihre Produktion ein. Daneben beziehen aber unsere einheimischen Häuser viel lothringischen Most, der ebenfalls blauen Sorten entstammt und von dem man annimmt, dass er sich — wegen gewisser Uebereinstimmungen in den Bodenverhältnissen — besonders gut als Ersatzmittel für die Moste der Champagne eigne. Doch werden auch rheinische und fränkische Moste benützt.

Die zur Schaumweinbereitung bestimmten Trauben werden mit ganz besonderer Sorgfalt von allen unreifen, welken oder faulen Beeren befreit und dann, ohne sie vorher zu maischen, im ganzen Zustande direkt und unter Ausübung eines sehr schwachen Druckes gekeltert. Bei diesem Verfahren werden weder die Trauben-

Digitized by Google

hülsen, noch der sogenannte Butzen, der die Kerne umgebende feste Zellenteil, erheblich verletzt und man erhält einen milden, völlig ungefärbten Most, den sogenannten Claret. In der Champagne lässt man denselben einige Stunden in Kufen stehen, in welchen er während dieser Zeit einen schleimigen Bodensatz absetzt. Dann wird er abgezogen und in die Gärfässer gebracht.

Der erhaltene Jungwein wird im März oder April von der Hefe abgelassen, geschönt und dann, nachdem er in geeigneter Weise mit anderen Weinen verstochen wurde, in die Flaschen gefüllt. Dieses Verstechen, diese Herstellung der sogenannten Cuvée ist eine der wichtigsten Operationen in der ganzen Schaumweinfabrikation. Während bei stillen Weinen das Publikum völlig damit einverstanden ist, dass Produkte gleicher Lage und gleicher Bezeichnung ihren Charakter mit dem Jahrgange ändern, erwartet der Konsument beim Champagner, dass eine bestimmte Marke jahrelang einen unveränderlichen Typus darstelle. Der Champagnerfabrikant muss deshalb in seinem Betriebe die Unterschiede der Jahrgänge ausgleichen. Er muss das, was ihm der letzte Herbst brachte, mit den Erträgnissen anderer Lagen und mit älteren Weinen verschneiden und so aus verschiedenartigem Material die stets gleichmässige Cuvée darstellen.

Diese erforderliche Gleichmässigkeit wird in erster Linie durch die Kostprobe konstatiert, oft aber neben dieser auch durch die chemische Analyse controliert, die sich dann wenigstens auf die Hauptbestandteile: Alkohol, Extrakt, Säure, Zucker und Gerbstoff erstreckt. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist der Zuckergehalt, weil von seiner Höhe die Menge der Kohlensäure abhängt, die bei der später folgenden Flaschengärung aus ihm entsteht. Gewöhnlich reicht das Quantum unvergorenen Zuckers, welches sich noch in dem Jungwein vorfindet, nicht dazu aus, dasjenige an Kohlensäure zu produzieren, was sich davon im fertigen Schaumwein finden soll. Deshalb muss die Cuvée fast immer gezuckert werden. Hiezu werden ausschliesslich die feinsten Marken Zucker verwendet, die sich im Handel vorfinden. Man begegnet in den Kreisen der Champagnerfabrikanten einer Ansicht, die auch in denjenigen der englischen Zuckerkonsumenten allgemein verbreitet ist. Es wird behauptet, dass Rübenzucker, wenn seine Raffination noch so weit getrieben worden sei, wenn chemisch auch nicht die Spur einer Verunreinigung in ihm nachgewiesen werden könne, immer einen unangenehmen Beigeschmack behalte, welchen die aus Zuckerrohr gewonnenen Kolonialzuckerprodukte niemals besitzen. Man glaubt die Erfahrung gemacht zu haben, dass sich dieser Bei-

Digitized by Google

geschmack dem Champagner mitteile und benutzt deshalb für bessere Marken zum Zuckern der Cuvée mit Vorliebe Kolonialzucker.

Die Cuvée muss nicht nur jahraus, jahrein an sich gleichartig sein, sondern die Zusammenstellung muss auch darauf Rücksicht nehmen, dass sich die Fabrikate verschiedener Jahre in stets gleicher Weise ausbauen und die resultierenden fertigen Produkte gleichartig ausfallen. Hiezu gehört viel Erfahrung und eine sehr geübte Zunge.

Die fertige Cuvée füllt man möglichst rasch in Flaschen von der bekannten Grösse und Gestalt ab, die zuvor einer sorgfältigen Prüfung hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen starken Druck und hinsichtlich der Qualität ihres Glases [1]) unterzogen wurden. Die vollen Flaschen werden verkorkt und die Stopfen durch Bindfaden oder eine Drahtschlinge gut befestigt. Dann schichtet man die Flaschen in den Gärlokalen liegend zu hohen Stapeln auf.

Die Temperatur in diesen Gärlokalen wird durch Heizung erhöht. Die Angaben über den günstigsten Wärmegrad schwanken von $+18^{\circ}$ bis $+23^{\circ}$ C. Unter dem Einfluss dieser Wärme beginnt die Hefe, die in dem verwendeten Jungwein noch vorhanden war, bald ihre fermentative Thätigkeit, und der Zucker erleidet die bekannte Umsetzung. Der Wein fängt an zu arbeiten, er trübt sich durch die sich vermehrende Hefe und entwickelt Kohlensäure, die, in Ermangelung eines Auswegs, im Innern der Flaschen einen Ueberdruck über den äusseren Luftdruck hervorruft. Infolgedessen springen einzelne Flaschen; doch ist dieser Verlust, der in früheren Jahren 60 bis 70% erreicht haben soll, der vor 20 Jahren noch 6 bis 10% betrug, jetzt auf etwa 2% zurückgegangen: eine Folge der erwähnten sorgfältigen Auswahl des Flaschenmaterials.

Nach Beendigung der stürmischen Gärung werden die Flaschen in den Keller gebracht und daselbst, eine auf der anderen liegend, zu mauerförmigen Stapeln aufeinandergehäuft. So bleiben sie monatelang, bis die Entwickelung des Weines bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten, vor allem bis die Gärung vollendet und kein Zucker mehr vorhanden ist. Man erkennt diesen Moment daran, dass der Wein völlig klar geworden ist und die Hefe als ein zusammenhängender Fleck, als sogenanntes Dépôt auf der nach unten gerichteten Seite der Flasche liegt. Ist es so weit, so wird die Hefe unter kräftigem Umschütteln noch einmal vollständig in der Flüssigkeit verteilt. Dann

[1]) E. Egger, Archiv für Hygiene 2, p. 68—74, 1884. E. Jensch, Chemiker-Zeitung 21, p. 443, 1897.

Digitized by Google

stellt man die Flaschen mit dem Hals nach unten schräg in Gestelle ein und erteilt ihnen von Zeit zu Zeit eine bestimmte rüttelnde und drehende Bewegung. Dabei sammelt sich das Dépôt als eine zusammenhängende Schicht auf der Innenfläche des Stopfens an.

Von der Flasche wird jetzt der Stopfen durch den raschen Griff eines geschickten Arbeiters gelockert und dann durch den Druck der Kohlensäure abgeschleudert. Es verspritzt etwas Wein und zugleich wird das Hefedépôt herausgeworfen. Die Flasche wird rasch wieder verschlossen, der Wein in ihr ist klar und von der Hefe befreit. Dieser Operation des sogenannten „Degorgierens" folgt eine andere, die man „Dosage" nennt. Ein nächster Arbeiter fügt dem Inhalte der Flasche ein gemessenes Quantum sogenannten Liqueurs hinzu. Dieser Liqueur ist meistens eine Auflösung von Rohrzucker in Wein, der vorher filtriert worden ist, um ihn von allen Hefekeimen zu befreien, weil ohne diese Vorsichtsmassregel der Zucker wieder vergären würde. Zuweilen benützt man auch eine Lösung von Zucker in Cognac als Liqueur. Die Grösse des Liqueurzusatzes hängt von der Süssigkeit ab, die das fertige Produkt besitzen soll. Bei solchem Schaumweine, den man vollständig zuckerfrei — als sogenannten „vin brut" oder „extra dry" — in den Handel bringen will, bleibt natürlich die ganze Operation des Liqueurzusatzes weg.

Die Flasche wird jetzt noch mit einem neuen Kork verstopft, verschnürt, etikettiert etc. Meist lässt man sie dann noch zur Vollendung ihres Ausbaues längere Zeit lagern, ehe man sie versendet.

Die Flaschengärung des Champagners ist — wie wir sahen — eine spontane. Man hat auch hier Versuche unternommen, die Gärung durch Einsaat rein gezüchteter Heferassen von spezifischen Eigenschaften besorgen zu lassen. Diese Versuche ergaben — wie mir von zuverlässiger Seite aus der Praxis mitgeteilt wurde — in Beziehung auf Entwickelung der Weine und Bouquetbildung ebenso wechselnde Resultate, wie die entsprechenden Versuche bei den stillen Weinen. Neben überraschend feinen Produkten erhielt man ebenso oft missratene, und fand so auch hier bestätigt, dass man die Bedingungen, unter denen die eingesäete Reinzuchthefe ihre veredelnde Wirkung ausüben kann, zur Zeit durchaus noch nicht beherrscht. Dagegen hat man in anderer Beziehung mit rein gezüchteter Hefe wirkliche Erfolge in der Champagnerfabrikation gehabt. Gewisse Heferassen, welche die Eigenschaft besitzen, sich rasch zu Boden zu setzen, bewahrten diese Eigenschaft während der Flaschengärung. Sie bildeten ein schönes Dépôt und erleichterten so das Fertigmachen der Weine ganz ausser-

Digitized by Google

ordentlich. Mit Bezug hierauf scheint die Reinhefe thatsächlich allen berechtigten Erwartungen stets gleichmässig zu entsprechen und ihrer intensiven Benützung in der Praxis in diesem Sinne schon heute nichts mehr im Wege zu stehen.

Die Champagner aus renommierten Fabriken stellen sich durch die sorgfältige Auswahl des Traubenmaterials, aus dem sie hergestellt werden, und durch die peinliche Kellerbehandlung durchweg als Qualitätsweine dar. Sie tragen jedoch in rein chemischer Beziehung durchaus nicht den Charakter von solchen. Die chemische Analyse des Champagners gibt, abgesehen vom Zuckergehalt, in mancher Beziehung das Bild eines durch Gallisieren übermässig gestreckten Weines. Ihr Alkoholgehalt beträgt etwa 9 bis 11 g in 100 ccm und das Glycerinalkoholverhältnis ist normal, wenn der Liqueur aus Wein bereitet, dagegen zu niedrig, wenn hiezu Cognac verwendet wurde. Das Extrakt ist — nach Abzug des Zuckers — meist nicht sehr hoch; die Mineralstoffe sind geradezu niedrig, ihre Menge geht häufig bis 0,12 g, ja in einzelnen Fällen sogar bis zu 0,11 g in 100 ccm herunter. Es scheint hienach bei der Herstellung der Cuvée oft eine merkliche Verlängerung des Weines vorgenommen zu werden. Das deutsche Weingesetz hat das und anderes in § 5 ausdrücklich genehmigt, indem es darin u. a. die Beschränkungen des Alkoholzusatzes und des Gallisierens, sowie das Verbot der Verwendung von Rosinen, Korinthen, Saccharin, Säuren, Bouquetstoffen, Gummi und sonstigen extraktvermehrenden Substanzen für den Schaumwein aufhob.

Der Zucker des Champagners, obwohl in Form von Rohrzucker zugesetzt, findet sich im fertigen Produkt als Invertzucker vor. Seine Menge wechselt von 0 (in den vins bruts) bis zu etwa 18 g in 100 ccm.

Der Kohlensäuregehalt ist so bemessen, dass der Druck in den fertigen Flaschen höchstens 5 Atmosphären beträgt. Die „grand-mousseux" enthalten gewöhnlich 4,5 bis 5, die „mousseux" 4 bis 4,5 und die „crémants", die nur einen leichten rahmartigen Schaum liefern, 4 Atmosphären Druck. 100 ccm Champagner enthalten meist 0,4 bis 0,6 g Kohlensäure, so lange sie sich noch unter Druck befinden. Beim Oeffnen der Flasche entweicht natürlich ein sehr namhafter Antheil hievon.

Ein guter Schaumwein verdankt also seine vortrefflichen Eigenschaften durchaus nicht der quantitativen Beschaffenheit des Weines, der ihm zu Grunde liegt, sondern ausschliesslich seiner Bereitungsweise, insbesondere den eigenartigen Verhältnissen, unter denen sich der Ausbau in der Flasche vollzieht. Moussierende Weine, die auf

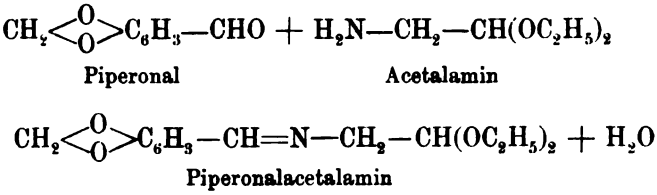
Digitized by Google

namentlich deren Umsetzungen nicht mehr als ein Gebiet von solcher Verworrenheit darstellt, wie es bisher den Anschein hatte. Das einzige noch zu wenig bekannte Moment, die Art und Intensität der konstitutiven Einflüsse, ist einer experimentellen Erforschung zugänglich.

Der vorliegende Versuch, die Tautomerie in dem engen Rahmen eines „Vortrages" zu behandeln, wird manche Lücke aufweisen und an einer gewissen Einseitigkeit leiden. Das erste möge man mit dem ungeheueren Umfang des Gebietes und der grossen Zerstreuung der Thatsachen in der Litteratur entschuldigen, das zweite wird begreiflich sein, da ich selbst auf einem besonderen Gebiete der Tautomerie mitgearbeitet habe, wodurch es mir näher liegt als andere. Sollte die Lektüre trotzdem einige Anregung bringen, so wird der Zweck erreicht sein.

Digitized by Google

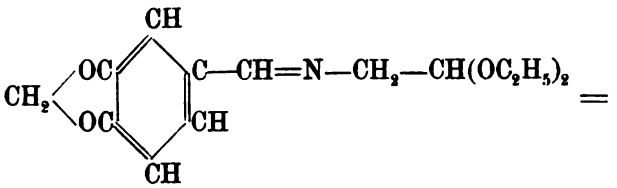
So entsteht aus Piperonal und Acetalamin Piperonalacetalamin:



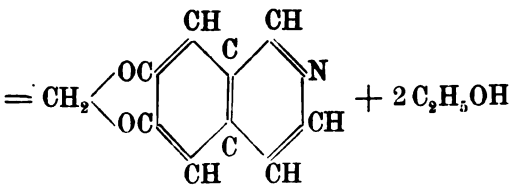
Piperonal Acetalamin

Piperonalacetalamin

welches durch den kondensierenden Einfluss einer 72 %igen Schwefelsäure in Methylendioxyisochinolin übergeführt wird:

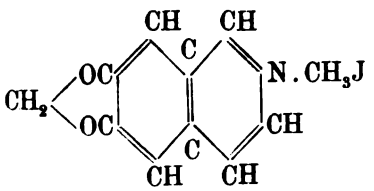


Piperonalacetalamin

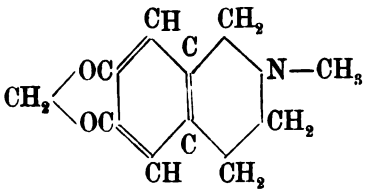


Methylendioxyisochinolin

Das Jodmethylat dieser Verbindung bildet bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Methylendioxy-n-methyltetrahydroisochinolin:



Methylendioxyisochinolin-Jodmethylat



Methylendioxy-n-methyltetrahydroisochinolin

Diese letztere Formel ist aber diejenige, welche nach den obigen Ausführungen dem Hydrohydrastinin zukommen soll, und mit diesem erwies sich die synthetisch gewonnene Base in der That als identisch. Da nun Freund[1]) schon früher an dem durch Reduktion des Hydr-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, p. 2403.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH

der

ANALYTISCHEN CHEMIE

von

Prof. Dr. A. CLASSEN.

I. Theil: **Qualitative Analyse.**

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel. 8. 1897. geh. M. 6.—

II. Theil: **Quantitative Analyse.**

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten 8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur Qualitativen Analyse. Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie. **Zweite verbesserte Auflage.** 1888. In Leinwand geb. M. 2.40.

S. LEVY's

Anleitung zur Darstellung

Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von

Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M. 5.—

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Laboratorien wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste und zuverlässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeiten. Der beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben hat, liegt darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Auflage nöthig geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk behandelt, ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind eine Fülle von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung der verschiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entweder kaum oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schien daher dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und dabei auch einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungenügend erwiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen langjährige Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit grossem Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht nur weit vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die früheren Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuverlässigkeit der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte Werkchen sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben wird und wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enthaltenen Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk seiner Art ist.

Chemische Industrie 1895, Nr. 20.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

II. Band. * 8. und 9. Heft.

DIE GOLDINDUSTRIE

DER

SÜDAFRIKANISCHEN REPUBLIK.

(TRANSVAAL.)

VON

Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

MIT 15 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1897.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Erster Band. 1896.

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 11/12: **Kohlenstoffformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Zweiter Band. 1897.

Heft 1: **Die Benzoltheorie.** Von Dr. Willy Marckwald. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Der künstliche Aufbau der Alkaloide.** Von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3/5: **Die Chemie des Weines.** Von Dr. L. Grünhut. gr. 8. geh. M. 3.—
„ 6/7: **Ueber Tautomerie.** Von Prof. Dr. W. Wislicenus. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 8/9: **Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik** (Transvaal) von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Soeben erschien:

HANDBUCH
der
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Dritter Band:

Fette und Oele. — Schmiermittel. — Seifen. — Fettsäuren. — Glycerin. — Aetherische Oele. — Harze und Balsame. — Holz. — Papier. — Kohlehydrate. Stärke. — Dextrin. — Brot. — Stärkezucker und Stärkesyrup. — Rohrzucker. — Spiritus. — Essig. — Bier. — Wein.

Mit 288 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1896. geh. Preis 21 Mark.

Der vierte Band befindet sich im Druck.

Digitized by Google

In der Frühe des 8. August 1897 schied unser verehrter Mitarbeiter

Herr

Geheimrat Prof. Dr. VIKTOR MEYER

zu Heidelberg aus dem Leben.

Der Herausgeber.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik.

(Transvaal.)

Von

Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Mit 15 Abbildungen.

Die grosse Bedeutung, welche in wenigen Jahren die Goldfelder Transvaals erlangt haben, liess es wünschenswert erscheinen, auch in dieser Sammlung ein klares und möglichst vollständiges Bild von der Goldindustrie jener vielgenannten Republik zu entwerfen. Zeigt doch die Entwickelung derselben wieder einmal deutlich, wie es heute technische Hindernisse nicht gibt, wenn es gilt, Grosses zu leisten; eine Unsumme von wissenschaftlicher Forschung, von technischem Geschick, von Mut, Kraft, Ausdauer und Kapital war notwendig, um die in eigentümlicher Verborgenheit lagernden goldenen Schätze zu heben; reich aber ist die unermüdliche Arbeit gelohnt worden und wird voraussichtlich noch lange Jahre gelohnt werden. Vieles ist über die Goldindustrie Transvaals bereits geschrieben worden, doch nicht alles davon ist ohne weiteres auf Treu und Glauben hinzunehmen, namentlich die veröffentlichten Zahlenangaben sind meist zu bestimmten Zwecken publiziert worden und demgemäss häufig nicht ohne Vorsicht zu verwenden. Um so dankenswerter empfinde ich es, dass mir absolut authentisches Material für diese Arbeit zur Verfügung gestanden hat. In dieser Beziehung bin ich bei der Abfassung dieser Schrift vor allem gefördert worden durch den Direktor der II. Abteilung des Auswärtigen Amtes in Berlin, Herrn Wirklichen Geheimen Rat Reichardt Exc., dann durch das Generalkonsulat der südafrikanischen Republik in Berlin und durch Herrn Dr. A. W. Kastan (Ad. Goerz & Co.) daselbst.

Digitized by Google

Diesen und allen Herren, welche mich sonst noch bei dieser Arbeit unterstützt haben, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme und gern geübte Pflicht.

Die Auffindung des Goldes.

Wie lange ist es her, da war Afrika der Erdteil, dessen gewaltig ausgedehnte Ländermassen der zivilisierten Welt ein dunkles Rätsel waren, in das nur dann und wann ein dünner Lichtstrahl wissenschaftlicher Forschung fiel; wohl verfolgte man gespannt das Schicksal und die Erlebnisse kühner Forschungsreisender und die Ergebnisse ihrer gefahr- und entbehrungsreichen Wanderungen, wohl nahm man mit Interesse an den politischen Wirren und Besitzveränderungen und -verschiebungen Anteil und schenkte der durchgeführten oder angebahnten Lösung von Kulturaufgaben die gebührende Aufmerksamkeit — indessen für die grosse Welt blieb Afrika der „dunkle" Erdteil, den jeder sich nach seiner Phantasie als ein zu erschliessendes Paradies oder eine mit allen Schrecken ausgestattete Hölle ausmalte, ohne ihm aber ein aktuelles, konkretes Interesse entgegenzubringen. Märchenhaft ist es auch, dass etwa 500 km nördlich vom Transvaal das altberühmte Ophir, von wo die Königin von Saba und Salomo sich die goldenen Schätze holten, gelegen hat. Man ist zu dieser Vermutung gekommen dadurch, dass man in der Ruinenstadt Zimbabye im Mashonalande zahlreiche alte Schächte, Schmelzöfen, Tiegel und Gussformen, die auf frühen Goldbergbau schliessen lassen, gefunden hat.

In unseren Tagen wurde wiederholt die Aufmerksamkeit der ganzen zivilisierten Welt auf Afrika gerichtet, wo Machtfragen auf gewaltsamem Wege zum Austrag gebracht wurden. Ganz besonders wurden aber in neuester Zeit die Blicke aller Nationen nach Südafrika gelenkt, wo ein an die schlimmsten Zeiten des Mittelalters gemahnender Raubzug durch Engländer nach der „südafrikanischen Republik" oder kurz dem „Transvaal" unternommen wurde. Hier (Fig. 1), einem Lande von etwa 113 642 englischen Quadratmeilen Bodenfläche, hatten sich nach mancherlei Kämpfen und, nachdem sie aus ihren früheren Wohnsitzen von den Engländern vertrieben waren, Boeren angesiedelt und als freies Volk mit republikanischer Regierung gehaust. Wie allmählich gefunden und bekannt ward, hatte die Natur gerade dieses Land mit schier unerschöpflichen Schätzen an Gold gesegnet — ein Lockmittel für kleine und grosse Abenteurer!

Digitized by Google

Streng konservativ in ihren Anschauungen und ihren Lebensgewohnheiten, hatten die Buren anfänglich nur Landwirtschaft betrieben, obwohl sie aller Wahrscheinlichkeit nach schon lange von dem Vorhandensein von Gold Kenntnis hatten. Da fiel dem Buren Jan Marais 1854 in einzelnen Formationen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Goldlagern in Australien auf, und er entdeckte wirklich im

Fig. 1.

Sande des Yokekkeyriviers im Pretoriadistrikt Gold; £ 500 soll er gewonnen haben. Die Regierung fürchtete das Bekanntwerden dieses Fundes und ein Ergiessen von Ausländern in den Transvaal, wie es kurz zuvor nach den Goldfeldern Californiens, Mexikos und Australiens stattgefunden hatte und fürchtete vor allem auch seinen geschäftsklugen Nachbarn England. Darum wurde der Goldfund verheimlicht und, um weitere Funde zu verhüten, das Schürfen nach Gold mit strenger Strafe bedroht. Indessen auf die Dauer war das Ge-

Digitized by Google

heimnis doch nicht zu wahren. 1858 fand ein französischer Missionar Logegary im Norden Transvaals goldhaltige Quarzstufen und Fritsch entdeckte während seiner Forschungsreisen 1863 bis 1866 sowohl in Kapland wie in Transvaal goldige Quarze.

Ein deutscher Forscher Karl Mauch fand dann 1867 Goldlagerstätten nördlich des Limpopo im Mashonaland und am Tatiflusse im Matabelelande und 1868 in Transvaal selbst an der Doppelbergkette nördlich des Selati.

Diese fortgesetzten Goldfunde erregten denn doch die Aufmerksamkeit der Kapitalisten, und es fand sich in London eine Gesellschaft zusammen, welche zur Gewinnung des Tatigoldes gegründet wurde. Die Unkenntnis des Landes und seines geologischen Baues, der schwierige und sehr kostspielige Transport aller Geräte und Werkzeuge auf Ochsenwagen, der Mangel an Brennmaterial erschwerten und verteuerten die Arbeit derart, dass sie bald wieder eingestellt wurde. Indessen liess es sich nicht mehr leugnen, dass Transvaal ein Goldland sei, und es liess sich das Verbot, nach Gold zu suchen, nicht mehr wirksam durchführen; darum hob 1868 der Präsident Pretorius das Schürfverbot auf und verhiess im Gegenteil Belohnungen für das Auffinden von Lagerstätten, an denen Gold gewinnbringend abzubauen wäre. Jetzt mehren sich die Goldfunde. Edward Button findet 1869 Gold in den Sutherland Hills am kleinen Letaba und 1870 in der Doppelbergkette am Selatirivier; er und gleichzeitig Mauch im Lydenburgdistrikte; Button 1871 auf der Farm Eersteling in der Nähe von Marabasstad.

Diese Entdeckungen führten zur Einsetzung eines Bergkommissars und zum Erlass eines Gesetzes, welches die Mineralrechte dem Staate vorbehielt und Belohnungen für Auffindung gewinnbarer Goldfunde aussetzte.

1872 wird auf der Farm Eersteling der erste Bergbaubetrieb eröffnet und 1873 beginnt man im Lydenburgdistrikte, im Mac-Mac-Thale und im Thale des Pilgrimscreek mit Glück und Erfolg die Gewinnung von Alluvialgold. Ein lebhafter Zuzug von Goldwäschern war die natürliche Folge; viele fanden das Glück, das sie suchten; ungleich grösser aber war die Zahl derer, die nur Enttäuschung ernteten, und so trat ziemlich schnell ein Rückschlag ein, so dass schon 1877 die meisten Goldwäscher das Land wieder verlassen hatten. Dazu kamen als ernsteste Hemmnisse für die schnelle Entwickelung des Bergbaues die Kriege, die die Buren 1877 gegen die Kaffern und 1880/81 zur Erhaltung ihrer Unabhängigkeit gegen England führen

Digitized by Google

mussten. Nach Wiederherstellung des Friedens war es die erste Sorge der Regierung des Transvaals, die Mineralschätze des Landes in grösserem Umfange zu erschliessen; sie hob daher das alte Berggesetz auf und gab die Berechtigung zur ungestörten Gewinnung und Aneignung aller in ihrem Grundbesitze vorkommenden Mineralien gegen eine Abgabe an Besitzer und Pächter frei.

1882 lockte die Kunde von bedeutenden Goldfunden auf dem Godwaansplateau in einer Schlucht nahe der Farm Berlin wiederum eine Menge Abenteurer auf die Suche nach dem roten Metalle, aber wiederum enttäuschte der Alluvialsand die meisten.

1884 entdeckte Moodie, dass die Berge, welche den Südkranz des de Kaap-Thalkessels bilden, goldführende Quarzgänge enthielten. Er hielt seine Entdeckung geheim und liess sich das etwa 80000 acres umfassende Feld von der Regierung zum Ausgleiche einer Forderung, die er an dieselbe aus der Kriegszeit hatte, überweisen. Das Glück war ihm hold und schon nach kurzer Zeit hatte er seinen Besitz an ein Natalsyndikat verkauft, das aus demselben dann die Moodie Gold Mining and Eploration Co. limited mit einem Kapital von £ 240000 gründete. Dieselbe parzellierte das Land und vergab die Parzellen an sogenannte subsidiäre Compagnien: Pioneer, Tiger, Whiteheads, Natalia, Union etc., die ihr abgabepflichtig waren.

Dieser Erfolg lockte natürlich; überall wurde in ähnlich geschichteten Bergen geschürft; viele Goldreefs wurden an anderen Stellen entdeckt und auch Alluvialgold, das besonders in den Felsspalten steckte, war nichts Seltenes. Wieder begann der Zuzug, immer fieberhafter wurde das Suchen; da erfolgte 1885 eine Entdeckung, welche ganz Südafrika in einen völligen Taumel versetzte und dessen Schwingungen bis nach Europa hinüber zu fühlen waren. Ein Mineningenieur, der bereits ein langes, aber erfolgloses Leben hinter sich hatte, Edwin Bray, begann 15 Meilen nordöstlich vom heutigen Barberton mit einem Genossen Griffith nach Gold zu suchen und gerade, als ihm nach langen, vergeblichen Mühen das letzte Geld und das letzte Dynamit ausgegangen war, lächelte ihm das Glück: er entdeckte die schnell zur Berühmtheit gelangte Shebalagerstätte. Die ersten Analysen ergaben an Ort und Stelle 6 Unzen per ton. Bray gründete nun im Verein mit 14 Männern, meist Kaufladenbesitzern, eine Gesellschaft, die Sheba Gold Mining Co., mit £ 15000 und kaufte das Terrain. Die ersten Pochversuche ergaben in 220 englischen tons Erz 49,7 kg und in 1225 t Erz 279,9 kg Gold; die Lagerstätte lag ca. 20 m zu Tage und konnte steinbruchartig abgebaut werden.

Digitized by Google

Jetzt brach das Goldfieber in noch nicht dagewesener Heftigkeit aus; von allen Seiten strömten gewinnlüsterne Leute herbei, eine Menge Gesellschaften wurden gegründet, die so schnell wie möglich Land kauften, ohne es je gesehen zu haben. 10000 weisse Ansiedler waren binnen kurzem auf dem Felde und begannen sich häuslich niederzulassen; das Zeltlager wandelte sich allmählich um, aus den Zelten wurden Häuser aus Zink, Eisen und Backsteinen und in kurzer Zeit war eine blühende Stadt zwischen Moodies Feld und Shebagrube, war Barberton [1]) entstanden. An der Börse zu Barberton stiegen die zu £ 1 Nominalwert ausgegebenen Shebaaktien auf £ 20, 30, 50 und erreichten Ende 1886 sogar £ 90.

Diese Erfolge der Sheba Mining Co., welche durch fortgesetzte Goldsendungen nach London ihre vielsagende Illustration fand, veranlasste ein englisches Konsortium, einen bekannten Bergingenieur Gardner Williams nach Südafrika zu senden, mit dem Auftrage, festzustellen, was für die Zukunft von Transvaals Bergbau und Goldreichtum zu erwarten sei. Der Sachverständige fand kein sehr erfreuliches Gemälde vor. Die wenigsten der Kolonisten, welche dort schürften, verstanden etwas vom Bergbau; mit den primitivsten Mitteln wurde ein geradezu sinnloser Raubbau getrieben. Williams Bericht lautete durchaus ungünstig, er sprach den Goldfeldern jedwede Bedeutung ab und hielt höchstens Shebagrube bei rationellem Betriebe für aussichtsvoll. Dieses Gutachten führte sofort eine furchtbare Ernüchterung herbei, die Shebaaktien fielen in kürzester Zeit auf £ 20, die der anderen Gesellschaften aber waren völlig wertlos und unverkäuflich. Viele Ansiedler kehrten Barberton den Rücken und wandten sich dem Witwatersrande zu, über dem gerade die Sonne goldener Verheissung aufzugehen begann. Die Gebrüder Struben hatten in den Konglomeratflötzen des Rands gegen alle bisher gemachte Erfahrung Gold in nicht unerheblicher Menge gefunden. „Meine Aufmerksamkeit" — so berichtet Struben [2]) — „wurde zunächst auf die Formationen in Witwatersrand gelenkt, die ich im Dezember 1883 daselbst sah. Zu dieser Zeit erkannte ich dieselben als goldhaltig und zwar in höherem Grade als irgend welche in Südafrika. Im Januar 1884 machte ich mich auf, um in Witwatersrand zu prospektieren. Ich begann bei einer Farm mit Namen Sterkfontein, an dem Westrande der dortigen Gebirgskette. Schon am zweiten Tage fand ich Gestein, das Goldspuren zeigte. Das an

[1]) Genannt nach den Kolonisten Hilton und Gray Barber.

[2]) Johannesburg und die Goldproduktion in Transvaal. Briefe aus Johannesburg. Weser-Zeitung 1893.

Digitized by Google

der Oberfläche gefundene stellte sich bei der Prüfung auf 6 dwts. (= ca. 9½ g) heraus, bei einer Tiefe von 50 Fuss steigerte sich sein Gehalt so, dass es stellenweise 2 Unzen betrug. In dieser Farm und der umliegenden Gegend prospektierte ich 7 Monate lang; während dieser Zeit prospektierte ich auch noch auf einer 12 Meilen östlicher gelegenen Farm. Am 18. September 1884 stiess ich auf eine Ader, die 4 Fuss Stärke hatte, sie erwies sich als sehr reich und zeigte an einzelnen Stellen sichtbares Gold. Bei diesen Funden beschloss ich mit meinem Bruder eine Mühle von fünf Stamps zu bauen, um massgebende Versuche an diesem Gestein und in der ganzen Umgebung zu machen; dies thaten wir auch, indem wir die Mühle ungefähr Dezember 1885 errichteten. Im April 1884 stiessen mir zum erstenmal einige durch Wasser ausgewaschene Mulden in den nächsten Teilen der Berge auf. Ich fand das seltsam und war der sicheren Ueberzeugung, dass die ganze Gegend unter Wasser gewesen sein müsste. Dies liess mich natürlich denken, dass es in der Nachbarschaft zusammengeballte Lager („conglomerate beds") oder Haufen geben müsste, welche möglicherweise Gold enthielten, wie es auch in anderen Teilen der Welt der Fall gewesen ist. Ich beschloss daher, die Gegend genau zu durchsuchen. Am Ende April hatte ich den Erfolg, auf solche Felsenlagerungen zu stossen; da ich aber kein Gold in ihnen fand, liess ich die Sache liegen. Erst im März 1885 richtete ich meine Aufmerksamkeit wieder auf den Gegenstand. Jetzt hatte ich Erfolg; ich fand viele Stücke, von denen manche Gold enthielten. Ungefähr in dieser Zeit schrieb ich meinem Bruder, dass ich die Entdeckung von Formationen gemacht hätte, wie sie bisher noch nie in Südafrika bekannt gewesen wären; wenn das gefundene Gold die Arbeit bezahlte, so wäre dort Arbeit und Raum für Hunderte von Meilen und Tausende von Miners. . . . Im März 1886 verarbeiteten wir wieder Gestein, wir nahmen selber 50 t heraus, und diese lieferten einen Ertrag von 8 dwts. per ton."

Ausser den Gebrüdern Struben war das reiche Goldvorkommen im Randbezirke von Geldenhuis, Walker, Kapitän Maynard, Colonel Ferreira, John Charlton, John Meyer u. a. erkannt worden, und zwei Kapitalisten J. B. Robinson und William Knight aus Kimberley nahmen die Ausbeutung in die Hand. Der erstere erwarb die Langlaagte Estate und der letztere rief die Witwatersrand Goldmining Company in Driefontein ins Leben. Nun folgten eine Menge Spekulanten in der Erwerbung von Claims nach. Die Transvaalregierung liess die Ausgehenden der Konglomeratflötze genau unter-

Digitized by Google

suchen und weiter verfolgen, und da dieselben an vielen Stellen sehr goldreich gefunden wurden, so erklärte sie die neun Farmen Roodepoort, Vogelstruisfontein, Pardekraal, Langlaagte, Turffontein, Randjeslaagte, Doornfontein, Elandsfontein und Driefontein als öffentliche Goldfelder. Bald danach fand man auch goldführende Konglomerate bei Klerksdorp.

Es zeigte sich bald, dass das Gold hier auf umständlicherem Wege als auf anderen Goldfeldern gewonnen werden musste; die sehr feine Verteilung des Goldes entzog dasselbe dem Auge gänzlich. Waren auch die Konglomerate oberflächlich stark zersetzt, so musste man doch das Gestein zur Loslösung des Haufwerkes sprengen und das Erz zerkleinern — kurz, es war ein richtiger Bergwerksbetrieb notwendig, der denn auch von Deutschen, Engländern und Amerikanern energisch gefördert wurde.

Aus allen Ländern der Welt strömten Spekulanten und Abenteurer herbei und es entstand mit grosser Schnelligkeit in dem Witwatersrand ein Feldlager aus Zelten, Wagenburgen und Lehmhütten. Am 20. September 1886 beschloss die Regierung, ein Stadtgebiet abzugrenzen; ein Plan desselben wurde entworfen und auf dem Gebiete der Farmen Randjeslaagte, Turffontein und Doornfontein entstand Johannesburg.

Ungeheuer erschwert wurde die Arbeit durch die schwierigen Transportverhältnisse: der Ochsenwagen war das einzige Beförderungsmittel für Menschen, Maschinen, Materialien und Erze. Dazu gesellte sich als schweres Hindernis für ein schnelles Vorwärtsschreiten der Mangel an Brennmaterial.

Aber auch diese Schwierigkeiten verschwanden; es glückte, hinreichend mächtige Lager von Steinkohle aufzufinden[1]); und es erfolgte am 1. Oktober 1892 der Anschluss von Johannesburg an die Eisenbahn der Kapkolonie.

---

[1]) Nach den Angaben der Bergwerksbetreiber waren 1895 38 Kohlenminen im Betriebe, die 286 Weisse und 3702 Farbige beschäftigten. Die gesamte Steinkohlenförderung betrug 1895

1 152 206 t, wovon
866 082 „ Stückkohlen
266 415 „ Nusskohlen
969 „ Gries

verkauft wurden, welche £ 516 215 einbrachten. 1896 wurden rund 1½ Millionen Tonnen Kohlen im Werte von £ 612 500 verkauft, wovon das meiste natürlich an die Goldminen abgesetzt wurde.

Digitized by Google

Damit waren nun alle Bedingungen für eine lebenskräftige Industrie gegeben!

Das Vorkommen des Goldes.

Nach G. A. F. Molengraaf[1]) treten in der südafrikanischen Republik die geologischen Formationen in folgender Reihenfolge auf:

Kohlenführende Formation *

Kapformation:
- Obere Kapformation: Gatsrandschichten; Malmanidolomit *
- Untere Kapformation: Boschrandschichten; Diabas und Mandelstein; Witwatersrandschichten *

Alte Schieferformation *

Granit und krystallinische Schiefer.

*) Das Zeichen ~~~~ bedeutet nicht lückenlose oder diskordante Aufeinanderlagerung der Schichtensysteme, zwischen welche es gestellt ist.

Das Gebiet der krystallinen Schiefer und Granite ist an Erzgängen nicht reich. Gold findet sich gar nicht oder nur in Spuren. In der Gegend von Rietkuil tritt mit dem Granit zusammen Sericitschiefer auf, welcher oft sandig, sogar konglomeratisch wird. Die Aehnlichkeit, welche dadurch mit den Konglomeraten von Witwatersrand herbeigeführt wird, hat zur Verwechselung mit diesen und zu Schürfarbeiten Veranlassung gegeben, bei denen der Irrtum bald aufgedeckt wurde; denn die Sericitkonglomerate enthalten kein Gold. Diese älteste Formation tritt im Witwatersrandgebiete nur an wenigen Stellen und zwar immer an den Aussenseiten des Witwatersrandbeckens zu Tage.

Die „alte Schieferformation" umfasst ein System von Schichten, welche aus eisenschüssigen Schiefern bestehen, die mit Sandsteinen und Quarziten wechsellagern. Die Quarzite sind durchweg weiss, fest und splitterig, ziemlich stark zerklüftet mit häufigen blätterigen oder dendritischen Infiltrationen von Eisenerz auf den Kluftflächen. Die

[1]) Beitrag zur Geologie der Umgegend der Goldfelder auf dem Hoogeveld in der südafrikanischen Republik. Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie und Palaeontologie IX. Beilage-Band 1894/95.

Digitized by Google

Schiefer sind eisenreiche Thonschiefer, welche oft schuppig, oft auch dickplattig sind. Der Eisengehalt, namentlich der Gehalt an Magnetit, wird oft recht bedeutend, so dass wahre Eisenerzlager entstehen. Die Schichten befinden sich immer in gestörter Lage; durchweg sind sie stark verworfen, viel seltener auch gebogen und gefaltet. Quarzgänge, namentlich Lagergänge, finden sich mehrorts in diesen Schiefern und sind stellenweise erfolgreich auf Gold abgebaut worden. Am schönsten sind die Schichten dieser Formationen südlich von Johannesburg aufgeschlossen, wo sie den Steilabfall des eigentlichen Witwatersrandes gegen Norden bilden.

Der Reichtum Transvaals an Gold aber findet sich in den Konglomeraten der unteren Kapformation, die von Struben (s. o.) entdeckt wurden und im eigentlichen Witwatersrandgoldfelde, um Johannesburg herum, sich vorzugsweise finden. Der Witwatersrand, welcher Johannesburg, Bocksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop und Blauwbank umfasst, hat 1895 vom Gesamtausbringen des Landes an Gold 89,77 % aufgebracht und die auch während dieses Jahres gemachten Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Abnahme des Goldgehaltes in den Riffen[1]) nach der Tiefe hin nicht stattfindet, ebenso wie etwa eine Verminderung der Mächtigkeit, so dass für eine lange Reihe von Jahren ein gewinnbringender Goldbergbau gesichert erscheint. Man beschäftigt sich in Johannesburg vielfach mit der Frage, wie weit man wohl in die Tiefe wird vordringen können, ohne durch zunehmenden Atmosphärendruck und Temperatur unüberwindliche Schwierigkeiten zu finden, und glaubt, eine Tiefe von 6000 Fuss annehmen zu dürfen. Dabei ist in Betracht gezogen, dass die Witwatersrandgoldfelder auf einem Hochplateau liegen, welches bis 5500 Fuss über den Meeresspiegel sich erhebt.

Die hier sich findenden goldführenden Konglomerate bilden nach Molengraaf (l. c.) regelmässige zwischen den Sandsteinen und Schiefern der Witwatersrandserie eingeschaltete Schichten, welche gewöhnlich über bedeutende Entfernungen ununterbrochen sich fortsetzen, in der Mächtigkeit aber oft bedeutend abwechseln und mitunter ganz auskeilen. Ueberall, wo diese Konglomeratschichten zu Tage treten, hat man bei der Bodenuntersuchung verschiedene durch Sandsteine voneinander getrennte Reihen von Konglomeratschichten gefunden, welchen man verschiedene Lokalnamen gegeben hat. So werden in der Nähe von Johannesburg von Nord nach Süd unterschieden: die Main Reef Reihe, die Bird Reef Reihe, die

[1]) „Riff" ist die lokale Bezeichnung für Lager, Flötz, Gang.

Digitized by Google

Kimberley Reef Reihe und die Elsburg Reef Reihe. Von diesen ist die Main Reef Reihe die bei weitem bedeutendste; sie erstreckt sich bei einer zwischen 4 und 12 Fuss wechselnden Mächtigkeit über eine Entfernung von mehr als 30 km. Die Riffe streichen in der Gegend von Johannesburg ostwestlich, um westlich von Krugersdorp nach Südwest umzubiegen. Parallel zu dem Hauptreef laufen noch eine Anzahl schmälerer Reefs, so das Northern Reef mit 0,3 bis 1,5 m Mächtigkeit, das Main Reef Leader mit 0,15 bis 0,60 m, das Middle Reef mit 0,15 bis 0,90 m und das South Reef mit 0,15 bis 0,90 m Mächtigkeit.

Das „Banket“ [1]) besteht aus Quarzgeröllen, die gewöhnlich Nussgrösse nicht überschreiten und die durch einen Zement, der zum grössten Teile aus amorpher Kieselsäure und Eisenoxyd mit etwas Thon besteht und dem in den tieferen Lagen Pyrit und Marcasit beigemischt ist, verkittet sind. Dieser Zement ist in seinen oberen Schichten zusammengesetzt [2]) aus 87,4 % SiO^2, 10,8 % Fe^2O^3, 1,8 % H^2O und enthält ausserdem Spuren von Calcium, Magnesium und Aluminium. Die mikroskopische Besichtigung eines Konglomeratstückes zeigte Molengraaf ein Mosaik von grossen, kleinen und sehr kleinen Quarzkörnern, welche durch einen Filz von sehr feinen Muskowitblättchen und -schüppchen verbunden sind. Sporadisch, oft in Gruppen beisammen, kommen Pyritkörner vor, deren Durchmesser nicht über 0,28 mm geht. Die isolierten Pyritkörner erweisen sich zum Teil recht gut krystallisiert in der Kombination $\infty O \infty \{100\}$, $O \left\{111\right\}$, $\left[\frac{\infty 02}{2}\right] \pi \left\{210\right\}$. Sie lassen, in Salpetersäure gelöst, eine kleine Menge feinen Goldes zurück, welches grösstenteils aus unregelmässigen Körnchen und Blättchen, zum Teil aber auch aus hexaëdrischen Kryställchen besteht.

In den oberen Teufen ist der Pyrit zersetzt und das Erz durch Eisenhydroxyd braunrot gefärbt; hier ist das Gold in Freiheit gesetzt und oft mit unbewaffnetem Auge erkennbar; das tiefer gelegene Banket ist dagegen unzersetzt, viel fester, grünlichgrau oder bläulichgrün gefärbt; der Pyrit ist unzersetzt und Freigold äusserst selten.

Schwierigkeiten bietet der Abbau der Konglomerate nicht. Das Hangende ist gewöhnlich sehr fest, so dass Stützbauten meist ganz

---

[1]) Am Witwatersrande werden die Konglomeratflötze vielfach als „Banketreefs“ bezeichnet, weil die Konglomerate im Aussehen Aehnlichkeit mit einem holländischen Zuckergebäck „Banket“ haben.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, Heft 8.

Digitized by Google

unterbleiben; die Temperatur in den Gruben ist angenehm und mässig warm. Wasser ist in den Transvaalbergwerken wenig vorhanden; die geringen Grundwasser dringen im Witwatersrande meist nur bis zu etwa 50 m Tiefe hinab. Sie werden mit Vorliebe in einer der oberen Sohlen abgefangen und zu Tage gepumpt, so dass die unteren Baue trocken bleiben.

Ungefähr 12 km südlich vom Witwatersrande liegen über der Diabas- und Mandelsteindecke, welche von der Witwatersrandschichte unterteuft sind, wieder goldführende Konglomerate in einem System von Schiefern, Sandsteinen und Quarziten, die „Black Reef Reihe", die an einigen Stellen abbauwürdig ist.

Südlich von Johannesburg dehnt sich der Heidelbergdistrikt aus, welcher die Heidelberg- und Greylingstadgoldfelder umfasst. Fast alles Gold, welches hier gewonnen wird, entstammt dem Nigelriff, welches bis 1894 die erste Stelle im Lande bezüglich der mittleren Goldausbeute einnahm; 1894 war nämlich das mittlere Ausbringen in den Pochwerken 1,198 Unzen per ton Erz im Werte von £ 3—16—10[1]); dasselbe sank 1895 auf 0,728 Unzen im Werte von £ 2—11. Nichtsdestoweniger ist der Heidelbergdistrikt in die erste Reihe der Spekulation getreten; denn während 1895 die Zahl der Goldclaims 4695 betrug, war sie Ende 1895 auf 43442 gestiegen; die Gesamtoberfläche der unter Minenrecht stehenden Gründe betrug Ende 1895: 27185 ha.

Von besonderer Bedeutung war es demnach, Kenntnis zu erlangen über die Erstreckung und Lagerung des Nigelriffs nach Westen. Untersuchungen des Staatsmineningenieurs der südafrikanischen Republik haben darüber folgendes ergeben: Längs der Südseite der Hügelkette, an deren Abhang das Dorf Heidelberg liegt, und welche in Gegenüberstellung des Witwatersrands „Heidelbergrand" genannt werden kann, wurden zahlreiche Schürfschächte und Diamantbohrlöcher niedergebracht. In der Annahme, dass das Nigelriff längs des Heidelbergrandes vorhanden ist und schliesslich auch gefunden werden wird, sind in dieser Richtung alle proklamierten Landstrecken in Claims abgesteckt und sind sogar auf unproklamiertem Terrain die Privatgrundstücke durch Verträge für Schürfarbeiten beschlagnahmt. Man hat guten Grund anzunehmen, dass das Nigelriff an der Südseite des Dorfes Heidelberg auftritt, doch besteht über die näheren Lagerungsverhältnisse noch keine Sicherheit.

[1]) 3 £ 16 sh 10d.

Digitized by Google

Von den Heidelberger Dorfgründen ab nimmt die banketführende Formation eine im allgemeinen südwestliche Richtung an — ungefähr dem Laufe des Blasboksbaches folgend — und hat ein nördliches Einfallen. In der Nähe des Waalflusses wird die Kapformation von steinkohlenführenden Schichten überlagert und entzieht sich so einer weitergehenden Beobachtung.

Die in dieser Gegend auftretenden Riffe gehören allem Anscheine nach dem Hangenden des Nigelriffs an; sie enthalten, soviel bis jetzt bekannt ist, kein abbauwürdiges Goldvorkommen, es ist jedoch wahrscheinlich, dass bei Fortsetzung der Schürfarbeiten längs der Südseite des Blasboksbaches bessere Funde gemacht werden werden.

Im weiteren südwestlichen Verlaufe tritt die Banketformation jenseits des Vaalflusses bis zum Granitmassiv von Parys und Vredefort im Oranjefreistaat noch an verschiedenen Punkten inselförmig unter den kohleführenden Schichten hervor; über das Vorkommen nennenswerter Goldriffe ist jedoch nichts bekannt. Westlich von Vredefort, nachdem die Grenze des Granitgebirges überschritten ist, kommt man in einen der Kapformation angehörigen Landstreifen, der sich bogenförmig um das Granitmassiv herumlegt und worin, in der Gegend von Reitzburg auf der Farm Lindequæsfontein, eine Anzahl von Riffen auftritt, die mit den Riffgruppen von Venterskroon in Zusammenhang stehen und wahrscheinlich mit den Riffen von Heidelberg identisch sind. Entnommene Proben vom Ausgehenden der Venterskroonriffengruppe im Freistaate ergaben ermutigende Resultate, und wenn man die günstige Lage dieses Goldfeldes in Betracht zieht, kann man wohl annehmen, dass gegenwärtig, wo die allgemeinen Betriebskosten gegen die der Vorjahre wesentlich herabgedrückt sind, lohnender Bergbau zu erwarten ist.

Wie erwähnt, ändern die Witwatersrandriffe ihre westöstliche Richtung, um nach Südwesten umzubiegen. Möglicherweise setzen sie sich bis in die Gegend von Klerksdorp im Schoonspruitbezirke ununterbrochen fort; jedenfalls treten hier wieder Konglomerate zu Tage, welche vollkommene Uebereinstimmung mit denen von Johannesburg zeigen. Die Hoffnungen, welche infolgedessen auf diesen Bezirk gesetzt werden, sind gross, obgleich der Goldgehalt der Erze im allgemeinen gering ist — ein Nachteil, der in etwas durch die enorme Mengen des vorhandenen Materials ausgeglichen wird. Die im Schoonspruitbezirke unter Minenrecht gehaltene Oberfläche berechnete sich Ende 1895 auf 57 044 ha und kommt damit der Oberfläche der Bergwerksfelder am gesamten Witwatersrande sehr nahe.

Digitized by Google

Was man von diesem Gebiete erwartet, geht daraus hervor, dass die Anzahl der Claims von 4538 im Beginn des Jahres 1895 auf 87217 am Ende desselben Jahres gestiegen ist.

In der oberen Kapformation finden sich in der Umgegend von Malmani, dicht an der Westgrenze der südafrikanischen Republik, in den sogenannten Malmanigoldfeldern, goldführende Quarzgänge im Malmanidolomit, für die das Zusammenvorkommen von Gold mit Kupfererzen charakteristisch ist. Diese Quarzgänge verlaufen bei vertikalem Einfallen in nordöstlicher Richtung und waren schon 1889 Gegenstand lebhafter bergbaulicher Thätigkeit. Es trat jedoch hier, ebenso wie in dem sogenannten „Low country" des Zoutpansbergbezirkes, sehr bald ein Rückgang ein, der schliesslich zum völligen Stillstande der Bergwerksunternehmungen führte. Auch bis jetzt sind keinerlei neue Funde gemacht worden, die geeignet gewesen wären, die Aufmerksamkeit der Kapitalisten auf sich zu ziehen. Wie überall in Südafrika, so ist auch in diesem Distrikte der Goldgehalt in Quarzadern unzuverlässig und ungleichmässig; überraschend reiche Stellen wechseln mit völlig goldleerem Quarz ab, wodurch der Bergbau bedeutend erschwert und ein Voranschlag der Ausbeutungskosten völlig unmöglich wird.

Von den übrigen güldigen Quarzen sind die der de Kaapfelder mit der berühmten Shebamine, über welche oben bereits berichtet wurde, hervorzuheben. Ferner hat der Bezirk Pretoria Anfang des Jahres 1895 zu Hoffnungen Veranlassung gegeben durch Funde auf der Farm Sheerpoort; doch folgte auf diese nur bittre Enttäuschung. Allem Anscheine nach setzen die Quarzadern, die an der Südseite der Magaliesberge von Pretoria über Broederstroom und Sheerpoort in der Richtung auf Blauwbank sich hinziehen, nur bis zu einer geringen Tiefe nieder und sind in ihrem Goldgehalte äusserst unzuverlässig [1]).

Auch in den Bezirken Lydenburg, Zoutpansberg, Carolina, Waterberg, Vryheid, Swazieland sind goldführende Quarze gefunden worden, doch zum Teil in völlig unabbauwürdigen Mengen.

Welche Ausdehnung der Bergbau im Transvaal in neuester Zeit erreicht hat, darüber mögen einige ziffernmässige Angaben Aufschluss geben, welche — wie auch die meisten anderen Zahlenbeläge — den offiziellen Berichten des Staatsmineningenieurs der südafrikanischen Republik entnommen sind.

---

[1]) Bericht des Staatsmineningenieurs der südafrik. Republik für 1895.

Digitized by Google

Am Ende des Jahres 1895 befanden sich 170 Minen (gegen 141 am Ende 1894) in Betrieb, wobei die von Privaten und Syndikaten betriebenen Minen nicht mitgerechnet sind. Dieselben repräsentierten ein Nominalkapital von £ 43544983 (1894: £ 24702815); ein ausgegebenes Kapital von £ 40737029 (1894: £ 22940321), und ein Betriebskapital mit Einschluss der baren Zahlungen an Verkäufer von Grubenland, von £ 12037225 (1894: £ 7869811), d. i. = 29,5 % des ausgegebenen Kapitals.

Der Gesamtbetrag der vom Beginn des Bergbaus bis zum Ende 1894 durch alle Bergwerksgesellschaften ausgezahlten Dividenden belief sich für die Goldbergwerke auf £ 5050100 = rund 20 % des Gesamtausbringens während desselben Zeitraums. Die entsprechende Zahl für 1895 ist 2550712 £ = 30 % des Goldausbringens in demselben Jahre.

Im Jahre 1895 waren in Transvaal 73 bedeutende Gesellschaften (gegen 52 im Jahre 1894), welche ein Kapital repräsentierten von

£ 39342852 am Beginne des Jahres 1895, von

£ 57814471 am Schlusse des Jahres 1895.

Bei diesen 73 Gesellschaften betrugen die Dividenden vom Beginne des Betriebes bis zum Schlusse 1894 £ 4386429 und im Jahre 1895 allein £ 2022211, d. i. rund 46 % der ersteren Summe.

Trotz dieser ausserordentlich günstigen Resultate wirkt die Vermehrung der Prospector- und Delver-[1])claims (mit Einschluss der wenig zahlreichen Diamant-, Zink-, Antimon-, Kupfer-Claims) von 62469 im Jahre 1894 auf 281691 im Jahre 1895 geradezu verblüffend. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, dass die Prospectorlizenzgebühren von 5 auf 2½ sh. herabgesetzt sind, und dass infolge der ausserordentlichen Entwickelung der Goldindustrie — sei es auch nur für Spekulationszwecke — grosse Landstrecken unter Lizenz gehalten werden, für welche man früher die hohe Ausgabe der Lizenzgebühren aufzuwenden sich scheute.

Die Gesamtoberfläche des für Bergbauzwecke in Anspruch genommenen Landes, bestehend aus den obengenannten Claims und 158 Mynpachten, betrug Ende des Jahres 1895:

Claims . .	167407 ha
Mynpachten	22970 „
Zusammen	190377 ha

[1]) Prospectorclaims werden gegen eine geringere Lizenz vorwiegend für Schürf- und Aufschlussarbeiten, Delverclaims gegen eine höhere Lizenz für dauernden bergbaulichen Betrieb ausgegeben.

Digitized by Google

wobei diejenigen Regierungsländereien in den Distrikten Lydenburg, Zoutpansberg u. a., worauf frühere Konzessionen für Bergbau gegeben, nicht mitgerechnet sind.

Im Jahre 1896 betrug die Fläche, welche als goldhaltiges Land abgesteckt war und unter Claimlizenz oder unter Mynpachtrecht oder unter Konzession gehalten wurde, zusammen 577 000 ha [1]).

Die Ausgaben der 193 Goldminen und 38 Steinkohlenminen, die 1895 zumeist ständig, zum Teil vorübergehend in Betrieb waren, für Löhne, Gerätschaften, Holz, Sprengstoffe (Dynamit), Licht, Fleisch, Maismehl, Futter etc. betrugen

1895:	£ 8 331 314
1894:	£ 6 153 410
Mehr	£ 2 177 904 d. ist ca. 35,4 %.

Im Jahre 1896 waren in Transvaal 185 Goldminen im Betriebe; davon haben 119 (wovon 6 deep-level Minen) goldhaltiges Erz gefördert, während die übrigen noch mit Aufschlussarbeiten beschäftigt waren. Nur 75 Minen (darunter 3 deep-level Minen) haben Mühlen betrieben und Gold produziert [1]).

Die Verteilung der Goldclaims auf die einzelnen Bezirke war am 31. Dezember 1895, wie aus Tabelle S. 273 hervorgeht.

Entsprechend dem grossen Aufschwunge, den der Bergbau im Jahre 1895 erfuhr und der sich 1896 fortsetzte, haben auch die maschinellen Einrichtungen eine wesentliche Vermehrung erfahren. (Vergl. den Schluss dieses Art.)

Während im Jahre 1894 Dampfkessel und Maschinen mit zusammen 26 219 PS und einem Schätzungswerte von £ 3 370 345 in Transvaal in Thätigkeit waren, zeigt das Jahr 1895:

Dampfkessel, Dampfmaschinen und Turbinen mit zusammen 29687 PS (einschl. elektrische Beleuchtung) im Werte von	£ 1 509 205
Fördermaschinen, Pumpen, Luftkompressoren und andere Maschinen im Werte von	„ 427 089
Schmalspurbahn, Elevatoren und andere Transporteinrichtungen im Werte von	„ 268 731
Werkstätten im Werte von	„ 94 211
Pochwerke, Mühlen, chemische Einrichtungen im Werte von . . .	„ 1 874 491
Zusammen	£ 4 173 727

[1]) Klimke, Chef der technischen Abteilung des Minendepartements in Pretoria. Frankfurter Zeitung, Juni 1897.

Digitized by Google

Bezirk	Auf primärer Lagerstatt		Auf alluvialer Lagerstatt	
	Prospector-claims	Delver-claims	Prospector-claims	Delver-claims
Johannesburg	6 714	1 153	—	—
Boksburg	42 022	818	—	—
Krügersdorp	10 178	476	—	—
Florida	11 787	596	—	—
Doornkop	20 161	233	—	—
Blauwbank	764	—	—	—
Witwatersrandbezirk	91 626	3 283	—	—
Heidelberg	16 391	394	—	—
Greylingstad	24 556	172	—	—
Heidelbergbezirk	40 947	566	—	—
Klerksdorp	41 559	115	—	—
Potchefsstroom einschl. Venterskroon	42 512	31	—	—
Schoonspruitbezirk	84 071	146	—	—
Barberton	14 046	242	—	—
Kaapsche Hoop	2 401	8	348	1
Steyndorp	3 209	22	2	—
De Kaapbezirk	19 656	272	350	1
Smitsdorp	2 765	24	11	—
Hänertsburg	1 272	8	1	—
Klein Letaba	907	21	40	—
Leydsdorp	9 070	69	2	—
Agatha	208	4	—	—
Zoutpansbergbezirk	14 222	126	54	—
Pelgrimsrustbezirk (Lydenburg)	21 117	83	—	—
Malmanie (Ottoshoopbezirk)	2 226	8	—	—
Nylsstroombezirk (Waterberg)	90	—	—	—
Landrost Christiania	—	—	—	—
Landrost Vryheid	70	—	—	—
Summe	274 025	4 484	404	1

Im Jahre 1896 betrug der abgeschätzte Wert der in den Goldfeldern befindlichen Maschinerie mit zusammen 138 085 indizierten Pferdekräften £ 5 250 000.

Digitized by Google

Beim Goldbergbau auf primärer Lagerstätte waren 1895 an Arbeitern 7523 Weisse (gegen 5652 im Jahre 1894) und 54127 Farbige — meist Kaffern — (gegen 42504 im Jahre 1894); davon arbeiteten 6116 Weisse und 47240 Farbige unter Tage. Durch diese Arbeiter wurden im Jahre 1895 an 133417 m Strecken aufgefahren und 48228 m Schächte abgeteuft, mithin insgesamt 181645 laufende Meter für Aus- und Vorrichtungszwecke getrieben.

Im Jahre 1896 wurden ausser dem für den Mühlenbetrieb zu Tage geförderten Konglomerat und Quarz in Aufschlussarbeiten 165000 m Strecken getrieben und 5800 m Schächte abgeteuft; der tiefste Förderschacht hatte am Ende des Jahres 1896 eine vertikale Tiefe von 670 m [1]).

Die Menge des geförderten Erzes betrug 1895: 4377142 t; es entfielen demnach auf einen Arbeiter 3,4 laufende Meter Strecke bezw. Schacht und rund 82 t Förderung.

Im Jahre 1896 wurden 4803033 t goldhaltigen Erzes gefördert, welches im Durchschnitt etwas weniger als ½ Unze Feingold per Tonne ergab.

Bei der Goldgewinnung auf den Alluvialfeldern waren 1895 26 Weisse und 139 Farbige beschäftigt; obgleich einige wertvolle Funde gemacht sind, ergibt sich doch schon aus der geringen Zahl von Arbeitern, dass Transvaal kein Land für Seifengold ist.

Schliesslich sei zur Vervollständigung des Bildes noch hinzugefügt, dass die Staatseinnahmen im Minendepartement betrugen:

1895:	£ 1615833	(Gesamteinnahme des Staates £ 3539955)
1894:	„ 972311	
also 1895 mehr	£ 643522	= ca. 66 %

Die Aufbereitung und Verarbeitung der Erze.

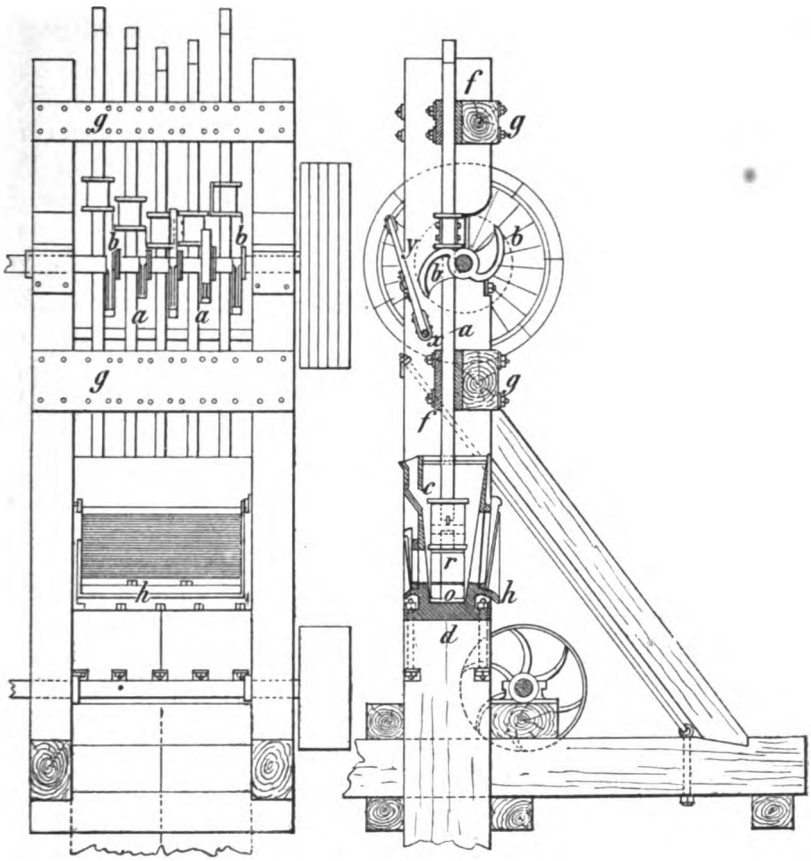
Zur Gewinnung der goldführenden Erze ist ein richtiger Bergbaubetrieb unerlässlich; nach Massgabe der Oberflächengestaltung des Geländes ist die Ausrichtung der Erzlagerstätten natürlich verschieden: während in den gebirgigen Gegenden daher Stollenbetrieb sich findet, trifft man in den Goldfeldern mit ebener oder flach welliger Oberflächengestaltung durchweg Schachtbetrieb an. Die notwendigen Sprengarbeiten werden mit Dynamit, wofür wie für alle Sprengstoffe in Transvaal ein Staatsmonopol besteht, ausgeführt, und zwar wurden nach

[1]) Klimke, l. c.

Digitized by Google

Schmeisser[1]) auf Robinsongrube 0,5 kg für 1 t Konglomerat gebraucht[2]). Da mit den goldführenden Erzen auch viel taubes Gestein gefördert wird, so wird in den meisten Gruben das grobe Erz zunächst auf Tonnen ge-

Fig. 2 u. 3.



schüttet und durch Bespritzen mit Wasser von Bergschmand befreit; es treten dann die weissen Kiesel der Konglomerate so scharf sichtbar hervor, dass sie leicht ausgelesen werden können. Das güldige

[1]) Schmeisser, Ueber Vorkommen und Gewinnung der nutzbaren Mineralien in der südafrikanischen Republik (Transvaal) unter besonderer Berücksichtigung des Goldbergbaus. Bericht über eine im Auftrage des königl. preuss. Herrn Ministers für Handel und Gewerbe nach Südafrika unternommenen Reise. Berlin 1894.

[2]) 1 Kiste von 25 kg Dynamit kostet zur Zeit 85 Shilling.

Digitized by Google

Erz gelangt dann auf Schüttelroste, durch welche das Feinerz hindurchfällt, während alle mehr als 2 Zoll Durchmesser haltenden Stücke auf denselben verbleiben und einem Steinbrecher oder einer Mörsermühle überantwortet werden. Das zerkleinerte Haufwerk wird dann durch eine selbstthätige Aufgabevorrichtung in zugemessener Weise den Pochwerken zugeführt, in welchen eine gleichzeitige Zerkleinerung und Amalgamation vorgenommen wird.

Die in Transvaal gebrauchten Pochstempel sind die amerikanischen „Californiapochstempel", von denen nebenstehende Abbildungen (Fig. 2 u. 3) eine Anschauung geben. Ein Satz enthält gewöhnlich fünf Pochstempel a, welche von Hebedaumen b in einem gewissen Rhythmus (3, 4, 2, 1, 5 oder 3, 5, 1, 4, 2 etc.) angehoben werden, um die Bildung gleichmässiger Schwingungen und Wellen im Apparate zu vermeiden; mehrere solcher Sätze bilden eine Batterie. Der Pochtrog c ist mit der Pochsohle d aus einem Stück gegossen, auf welcher letzteren ein Gussstück e liegt, welches den Schlag des Pochschuhs r aufnimmt. Die Stempel werden in Büchsen f von Eichenholz geführt, welche, entweder unabhängig voneinander oder aus einem Stücke bestehend, an durchgehende Träger g befestigt sind. Pochschuhe und Pochsohlen sind aus Gussstahl, auch wohl aus Chromstahl gearbeitet. Alle andere Teile sind aus Eisen, nur das Gerüst meistens um seiner grösseren Elastizität willen aus Holz. Die Pochstempel waren zuerst nur 295 bis 340 kg schwer; seit man aber tiefer in die Gebiete unzersetzten Konglomerats gekommen ist, hat man das Gewicht der Stempel bis auf 453 kg Schlaggewicht erhöht. Jeder Pochtrog wird durch einen von den Pochstempeln mechanisch bewegten Erzzuführer aus einem geräumigen Rumpfe gleichmässig mit Erz und durch ein Rohr mit dem erforderlichen Wasser gespeist. In einem unter der Eintragsöffnung des Erzes ausgesparten Raume können zwei auf einer Seite mit Quecksilber bestrichene Kupferplatten derart eingeschraubt werden, dass die Quecksilberflächen bei 1 cm Abstand einander zugewendet sind. Die Austrittsöffnung des Pochtroges ist durch ein Drahtnetz geschlossen, welches 400 bis 1000 Maschen auf 1 Quadratzoll engl. führt. Die meist gebrauchten Sorten sind solche mit 400, 700 und 900 Maschen (Schmeisser).

Das aufgegebene Haufwerk wird nun unter genau festgestellter Wasserzugabe so fein gepocht, dass es durch das Sieb hindurchfliessen kann; gleichzeitig gibt man, um das Freigold des Erzes zu amalgamieren, von Zeit zu Zeit eine geeignete Menge Quecksilber — bis 30 g — in den Pochtrog. Die Menge des notwendigen Quecksilbers

Digitized by Google

lässt sich annähernd treffen, wenn das Amalgam auf seine Konsistenz beobachtet wird; ist es hart und bröcklich, so fehlt es an Quecksilber, ist es dagegen weich und schlüpfrig, so ist ein Ueberfluss davon vorhanden. Das durch die Schläge der Hämmer fein verteilte Quecksilber legiert sich mit dem im Erze verteilten Golde und wird durch das Wasser gegen die Siebe und die Kupferplatten geschleudert, an denen das Goldamalgam zum Teil haften bleibt, während der Rest durch das Sieb vor der Ausflussöffnung mit der Trübe hindurchgeht und auf einen vor dem Pochsatze stehenden Amalgamiertisch gelangt. Derselbe hat 2,5 bis 3 m Länge und die Breite des Pochsatzes, ist aus Holz, mit Seitenleisten versehen und derart geneigt aufgestellt, dass die dem Pochsatze zugekehrte Schmalseite die grösste Höhenlage etwa 10 bis 20 cm unter dem unteren Rande der Austragsöffnung des Pochsatzes hat. Die Tische sind mit mit Quecksilber bestrichenen, zuweilen auch galvanisch versilberten Kupferplatten belegt, über welche die Trübe in langsamem, breitem Strome fliesst. Die oxydierten Erze verlangen eine stärkere Neigung des Tisches und eine grössere Geschwindigkeit der Trübe als die unoxydierten Erze, weil jene oft lettige Bestandteile führen, welche sich leicht festsetzen können.

Das Goldamalgam, welches sich an den Kupferplatten des Pochtroges und denen des Amalgamiertisches, der „Amalgamationsschürze", fest angesetzt hat, wird — ersteres alle 2 Tage, letzteres 1- bis 2mal täglich — mit Spateln abgekratzt, worauf den Kupferplatten durch Kautschukkratzer die glatte Oberfläche wiedergegeben wird. In der Regel wird ca. 20 % des Amalgams im Pochtroge und 80 % auf der „Schürze" erhalten.

Der Quecksilberverlust beträgt bei oxydierten Erzen ½ Unze per Tonne, bei pyritischen Erzen ¾ bis 1 Unze.

Das so gewonnene Amalgam wird dann in Handmühlen mit eisernen Kugeln gemahlen, durch Zusatz von Quecksilber verflüssigt und gleichzeitig geläutert, indem sich sandige Bestandteile an die Oberfläche des Metalles erheben, die man abschöpft. Durch einen Magneten entzieht man nun dem Amalgam von den Pochhämmern herrührende Eisenteilchen, presst das flüssige Quecksilber ab und zerlegt das Amalgam durch Destillation in Retortenöfen. Das in den Retorten zurückbleibende Gold ist durch Silber, Kupfer, Eisen u. a. verunreinigt und wird daher unter Zusatz von Borax oder Soda und Salpeter in Graphittiegeln verschmolzen, wobei die Verunreinigungen grösstenteils in die Schlacke gehen. Das so gewonnene Gold wird in Mulden zu 1000 Unzen schweren Barren gegossen, deren Feinheit

Digitized by Google

etwa 875 beträgt. Der für Amalgamgold gezahlte Preis ist etwa 74 bis 78 Mark per Unze, also 2380 bis 2500 Mark per Kilo.

Es wurden in den Mühlen gepocht:

1895: 3 903 333 t Erz
1894: 3 269 462 „ „

Mithin mehr 1895: 633 871 t Erz = 19,4 %.

Das mittlere Ausbringen pro ton verarbeiteten Erzes geht ständig zurück; so betrug es 1895 bei den Pochwerken 0,419 Unzen per ton, während es noch 1894 auf 0,446 Unzen kam, was eine Verminderung um 0,027 Unzen bedeutet. Dieser Rückgang ist einmal darauf zurückzuführen, dass man in immer tiefere Schichten gelangt, in denen das Freigold in den wenig zersetzten Pyriten spärlicher auftritt, sodann aber auch mit der erhöhten Technik zu begründen, da ein zweckmässiger Betrieb sich stets auch auf die Erze ausdehnen muss, bei denen der Goldgehalt die Produktionskosten eben noch etwas übersteigt. Die verbesserte Technik erkennt man u. a. deutlich daran, dass die Leistung in den Pochwerken per Stempel und 24stündiger Arbeitszeit von 3,627 t auf 4,009 t, d. i. um 10 % gestiegen ist.

Das Ausbringen in den Pochwerken betrug:

1895: 1 636 135 Unzen im Werte von £ 5 891 672
1894: 1 457 103 „ „ „ „ „ 5 243 707

Mithin mehr 1895: 179 032 Unzen d. i. 12,3 % im Wert von £ 647 965.

Nach dem Werte berechnet, macht das in den Pochwerken gewonnene Gold 68,8 % — gegen 68,4 % im Jahre 1894 — des Gesamtausbringens aus.

Die folgende Tabelle (s. S. 279) gibt einen Ueberblick über den Betrieb in den Bergwerken und Pochwerken, wie er sich im Jahre 1895 in den einzelnen Bezirken gestaltet hat.

Die von den Amalgamationsschürzen ablaufende Pochtrübe enthält noch bedeutende Mengen Gold; sie besteht aus einer Aufschwemmung von gröberen, feineren und ganz feinen pyritischen Bestandteilen und wird nun zunächst „konzentriert", d. h. es werden die gröberen Pochschlieche von der Pochtrübe ausgeschieden und als „Concentrates" besonders verarbeitet. Diese „Konzentrierung" wird in verschiedener Weise vorgenommen. Einige Werke lassen die Trübe über Planenherde gehen, die mit Wolltüchern belegt sind, auf denen die schwereren Mineralteilchen liegen bleiben; andere benutzen Stossherde verschiedener Art — davon waren 1895 im Betrieb 66, und

Digitized by Google

Bezirke	Betrieb in den Bergwerken			Pochwerke		Goldausbringen		Wert in £	
	Strecken aufgefahren m	Schächte abgeteuft m	Erz gefördert tons	Insgesamt gepocht tons	per Stempel in 24 Std. gepocht tons	Unzen	per ton	£	per ton
Witwatersrandbezirk (Johannesburg, Boksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop, Blauwbank)	110 176	40 734	3 917 078	3 501 697	4,086	494 090	0,427	5 383 540	1.10.9
Heidelbergbezirk (Heidelberg) . .	2 501	2 418	32 641	29 294	3,166	21 384	0,728	74 737	2.11.0
Schoonspruitbezirk (Klerksdorp) .	3 195	2 949	231 340	214 222	4,433	41 550	0,194	146 233	0.13.8
Malmani- (Ottoshoop)bezirk . . .	100	7	2 915	1 659	1,292	367	0,221	1 160	0.14.0
De Kaapbezirk (Smitsdorp, Kaapsche Hoop, Steyndorp) . . .	4 641	1 363	80 968	50 420	1,970	36 721	0,728	139 435	2.15.4
Zoutpansbergbezirk (Smitsdorp, Hänertsburg, Klein Letaba, Leydsdorp, Agatha)	1 362	222	19 816	21 583	2,925	8 077	0,374	29 891	1.7.8
Lydenburg Bezirk	10 850	341	86 249	79 970	3,520	33 172	0,415	113 788	1.8.6
Vryheid	58	9	5 484	3 864	3,209	470	0,122	1 656	0.8.7
Carolina	298	34	260	250	1,389	38	0,152	135	0.10.10
Pretoria	236	151	391	374	3,937	316	0,845	1 097	2.18.8
Summe	133 417	48 228	4 377 142	3 903 333	4,009	1 636 135	0,419	5 891 672	1.10.2
Dagegen 1894	102 607	28 431	3 489 015	3 269 462	3,627	1 457 103	0,446	5 243 707	1.12.1
Also Vermehrung	30 810	19 797	888 127	633 871	0,382	179 032	—	647 965	—
Also Verminderung	—	—	—	—	—	—	0,027	—	0.1.11

Digitized by Google

von diesen waren 36 Scoularherde —, Siebtrommeln, Spitzkästen, in die oben die Trübe einläuft, während ein von unten eintretender kräftiger Wasserstrahl die leichteren Bestandteile über den oberen Rand fortschwemmt u. dgl. m. Am grössten ist für die Scheidung der Schlieche die Verwendung der Frue vanners, von denen 1895 sich 440 im Betriebe befanden. Der Frue vanner besteht aus einem festen, an beiden Schmalseiten mit je einer Walze versehenen Gestell und einer Plane ohne Ende von weissem Gummi. Diese Plane wird über die etwas geneigte Längsfläche des Apparats hinweg in der Richtung nach dem Amalgamiertische zu ansteigend, alsdann am Ende des Frue vanners abwärts bewegt, durch einen Wasserbottich geführt und dann an der Unterseite des Frue vanners entlang zum unteren Ende geleitet, um daselbst wieder zur Tafel des Apparates aufzusteigen. Der Frue vanner erhält durch Exzentervorrichtung bis zu 200 seitliche Stösse in der Minute [1]). Der Betrieb gestaltet sich damit so, dass die vom Amalgamiertische abfliessende Pochtrübe durch ein Gerinne nach dem Frue vanner geführt und auf eine Vierteltischlänge vom oberen Ende der Gummiplane, gut verteilt, auf die ganze Breite derselben aufgegeben wird. Sie begegnet bei Vorwärtsbewegung der Plane einer leichten Klarwasserspülung. Durch diese und die Schüttelstösse, welche ebenso wie die Geschwindigkeit der Plane und deren Neigung, durch die Betriebserfahrungen genau festzustellen und je nach der Beschaffenheit des Erzes zu ändern sind, wird bewirkt, dass die leichteren Gesteins- und Erzteilchen die geneigte Plane entlang, entgegen deren Bewegungsrichtung, in ein Gefluter abfliessen, während die schwereren Mineralteilchen auf der Plane liegen bleiben und in dem unter dem Frue vanner befindlichen Wasserbottich zu Boden fallen.

Die von den Frue vanners und anderen Konzentrationsapparaten abfliessenden feinen Amalgamationsrückstände heissen tailings; sie enthalten noch eine erhebliche Menge Gold; auch sie werden noch konzentriert, indem man daraus die lehmigeren oder thonigeren ganz feinen und leichten Bestandteile, die slimes, ausscheidet. Dazu werden die verschiedensten Wege beschritten. Man verwendet z. B. die bereits erwähnten Spitzkästen, deren Prinzip auf das der üblichen Schlämmapparate hinausläuft; oder man legt hintereinander in verschiedener Höhenlage zwei Klärteiche an, welche durch einen den Damm des oberen Teiches durchbrechenden Schlitz in Verbindung

[1]) Schmeisser, l. c.

Digitized by Google

stehen, und reguliert so, dass thunlichst nur die slimes in den zweiten Teich überfliessen, während die schwereren Bestandteile in dem ersten Teiche zu Boden sinken; oder man lässt nach Butters und Mein wie bei der Linkenbachschen Erzscheidung die tailings mit Wasser sich über eine grosse, runde, schwach geneigte Steinplatte von ihrer Mitte aus in langsamem Strome ergiessen, wobei die schweren Teile auf der Platte liegen bleiben, während die leichtesten fortgeschwemmt werden etc.

Die Menge der auf diese Art gewonnenen „Concentrates" und „tailings" ist eine sehr bedeutende, wie folgende Tabelle für das Jahr 1895 zeigt:

Bezirk	Concentrates					Tailings	
		verschifft		verarbeitet		verarbeitet	
	Anzahl tons produziert	Anzahl tons	Probierwert in Unzen per ton	Anzahl tons	Probierwert in Unzen per ton	Anzahl tons	Probierwert in Unzen per ton
Witwatersrandbezirk (Johannesburg, Boksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop, Blauwbank)	40 359	—	—	34 312	2,896	2 863 868	0,240
Heidelbergbezirk (Heidelberg)	—	—	—	—	—	50 656	0,471
Schoonspruitbezirk (Klerksdorp)	—	—	—	—	—	171 841	0,253
Malmani- (Ottoshoop)bezirk .	—	—	—	—	—	3 248	0,196
De Kaapbezirk (Smitsdorp, Kaapsche Hoop, Steyndorp)	605	361	7,019	66	5,848	68 180	0,601
Zoutpansbergbezirk (Smitsdorp, Hänertsburg, Klein Letaba, Leydsdorp, Agatha	6	—	—	—	—	—	—
Lydenburgbezirk	—	—	—	—	—	56 449	0,399
Vryheid	656	—	—	—	—	—	—
Carolina	—	—	—	—	—	—	—
Pretoria	—	—	—	—	—	—	—
Summe	41 626	361	7,019	34 378	2,904	3 209 242	0,254
Dagegen 1894	27 513	702	6,796	24 423	3,185	3 079 555	0,255
Also Vermehrung	14 113	—	0,223	9 955	—	129 687	—
Also Verminderung	—	341	—	—	0,281	—	0,001

Die im vorstehenden geschilderte nasse Aufbereitung der Erze ist die in Transvaal bis zur Stunde allein geübte und es besteht auch nicht die Absicht, in nächster Zeit davon abzugehen. Indessen

Digitized by Google

ist es nicht unmöglich, dass man auch mit trockenen Aufbereitungsmethoden Versuche machen wird. Es sei daher ein Verfahren von Pape, Henneberg u. Co. in Hamburg erwähnt, welches in sinnreicher Weise eine Scheidung von haltigem und taubem Gestein auf trockenem Wege vollführt. Danach werden die Erze auf Walzwerken gemahlen und trocken gesiebt, worauf sie auf eine rotierende Scheibe laufen gelassen werden, die in der Minute etwa 3000 Umdrehungen macht. Dadurch wird das Erzklein fortgeschleudert und zwar fliegen gleich schwere Partikelchen natürlich gleich weit; sie fallen dann auf den Boden des Apparates, der durch konzentrische Ringe in 16 Abteilungen geteilt ist. Gleichzeizig saugt ein im Zentrum unter der Scheibe wirkender Exhaustor den feinen Staub ab, der in einem Schachte abgelagert und so von dem Sande getrennt wird. Die in den einzelnen Ringabteilungen angesammelten Massen sind zwar gleich schwer, aber, je nachdem sie aus schweren Edelmetall- oder Pyritkörnchen oder aus tauben Gesteinstücken bestehen, von sehr verschiedener Grösse, so dass durch geeignete Siebe leicht eine Trennung zu vollführen ist. Ein Pape-Hennebergscher Apparat liefert in 24 Stunden 50 t separierten Materials.

Die Verarbeitung des Concentrates.

Für die Gewinnung des Goldes aus den Concentrates war von vornherein das Plattnersche Chlorationsverfahren das gegebene, denn dieses hat sich für die Verarbeitung der Schlieche aus Amalgamationsrückständen überall trefflich bewährt. So wurde der Plattnerprozess 1891 von der Robinson Gold Mining Co. und 1892 von der Rand Central Ore Reduction Co. — die keinen eigenen Bergwerksbesitz hat, sondern nur Concentrates und tailings aufarbeitet — auch in Südafrika eingeführt. Der Plattnerprozess ist ja zur Genüge bekannt. Die Erze, welche demselben unterworfen werden, müssen völlig schwefelfrei sein; ein Gehalt von 0,5 % Schwefel in den Abbränden hat schon einen Verlust von 15 bis 20 % des Goldes zur Folge. Es müssen daher die Erze vollständig tot geröstet werden; gegen Ende des Röstprozesses wird vorsichtig etwas Kochsalz zugesetzt, worauf das Röstgut mit 6 % Wasser angefeuchtet und in hölzernen Fässern mit Chlor behandelt wird, bis dasselbe im Ueberschuss nicht mehr einwirkt, so dass alles Gold in Goldchlorid übergeführt ist. Dieses wird dann ausgelaugt und aus der Lösung das Gold durch Reduktionsmittel niedergeschlagen.

Digitized by Google

Rösten und Chlorierung werden im grossen und ganzen überall in gleicher Weise ausgeführt, während bei der Laugerei sich mancherlei Verschiedenheiten ausgebildet haben.

Ueber die Anlage auf den Werken der Rand Central Ore Reduction Co. entnehme ich dem bereits citierten Berichte Schmeissers das Folgende. Die Anlage zerfällt in ein Rösthaus und ein Laugehaus. Im Rösthause befinden sich die etwa 35 m langen und 5 m breiten Fortschaufelungsöfen mit Treppenrostfeuerung und Arbeitsöffnungen auf beiden Seiten; ferner hinter denselben in Höhe der Ofengewölbe ein Trockenflur, unter dem die Heizgase der Oefen auf dem Wege zum Schornstein durchstreichen; Sturzvorrichtungen und ein Lagerplatz für die angefahrenen Schliche, sowie vor den Oefen ein Lagerplatz zur Abkühlung des Röstgutes. Schienengeleise führen von diesem Lagerplatz in das obere Stockwerk des Laugehauses zu einer Reihe von Holzbottichen von ca. 6 m Durchmesser und 2,5 m Tiefe, welche derart in den Fussboden des obersten Stockwerkes eingelassen sind, dass die Bottichoberkante mit dem Fussboden abschneidet. Die Bottiche sind aus starken Holzdauben hergestellt, innen mit Blei ausgekleidet und werden durch kräftige Eisenringe zusammengehalten. Sie besitzen gut schliessenden und zum Schutze gegen Gasentweichung mit Wasserverschluss versehenen Deckel, ferner am Boden verschliessbare Aussturzöffnungen, unter welche auf Schienenbahnen Wagen geschoben werden können. In geringer Höhe über dem Bottichboden liegt auf einem Holzroste eine als Filter dienende Kokosmatte. Diese Bottiche besitzen je einen Fassungsraum von 60 t. In tieferer Höhenlage steht vor diesen Bottichen eine zweite Bottichreihe derart, dass die Oberkante der unteren mit der Unterkante der oberen Bottiche in gleicher Höhe sich befindet. Zwischen oder etwas abseits beider Bottichfassreihen liegen einige Chlorgasgeneratoren. Unterhalb der zweiten Bottichreihe steht eine dritte Reihe, deren Oberkante mit der Unterkante der zweiten Reihe in gleicher Höhenlage ist. Die Bottiche sind durch Rohrleitungen so miteinander verbunden, dass die in den oberen Reihen befindlichen Lösungen in die entsprechenden Bottiche der nächstfolgenden unteren Reihe entleert werden können.

Die angefahrenen Pochschlieche werden nun zunächst auf den Vorratsboden des Rösthauses gestürzt und auf dem Trockenflur ausgebreitet, worauf sie nach völligem Trocknen in den hintersten Raum des Fortschaufelungsofens gestürzt werden; nach und nach werden sie mehr und mehr der Feuerbrücke genähert. In dem vordersten Ofenraum ist auf der Anlage der Rand Central Ore Reduction Co. noch

Digitized by Google

ein horizontal drehender Herd eingesetzt worden, welcher erzielt, dass alle Schlieche gleichmässig mit dem Feuer in Berührung kommen, so dass eine recht vollkommene und gleichmässige Röstung stattfindet. Die tot gerösteten Erze gelangen aus dem Ofen in untergestellte Hunde und kommen auf den Kühlboden, wo sie ausgeschüttet und ausgebreitet werden. Nach dem Erkalten werden sie zur obersten Bottichreihe ins Laugehaus geschafft; sobald ein Bottich gefüllt ist, wird er mit Deckel und Wasserverschluss dicht zugemacht. Alsdann wird in den Generatoren aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure hergestelltes Chlor in den Bottich von unten her 2 bis 3 Stunden eingeleitet. Nach 12stündiger Reaktionszeit wird von neuem Chlor eingeleitet; tritt nun aus der oberen Oeffnung Chlor aus, so ist die Chlorierung beendet und es beginnt die Auslaugung des entstandenen Goldchlorides mit warmem Wasser. Die Chlorgoldlösung gelangt durch eine Rohrleitung in den nächstbefindlichen Bottich der zweiten Reihe, worauf der Röstrückstand sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wird, ehe er aus dem Bottich in untergestellte Förderwagen entleert wird. Aus der Goldchloridlösung wird durch Eisenvitriol das Gold ausgefällt; dabei bildet sich nach der Gleichung

$$Au^2Cl^6 + 6FeSO^4 = 2Au + Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2Cl^6$$

Ferrisulfat, welches etwas Gold löst; deshalb kommt die vom Goldniederschlage abgezogene Lauge in die Bottiche der dritten Reihe und wird hier reduziert.

Der Goldschlamm wird monatlich einmal aus den Bottichen entfernt. Er wird alsdann zur Beseitigung von Eisensalzen mit Chlornatrium und Schwefelsäure behandelt, getrocknet und in Graphittiegeln mit Salz, Borax und Salpeter eingeschmolzen. Das Gold, welches noch durch Eisen verunreinigt ist, hat 900 bis 990 Feinheit; das Ausbringen beträgt meist 97 %, ist bei sehr sorgfältiger Arbeit auch schon auf 99 % gestiegen. Der Verlust kann sehr beträchtlich werden, wenn gegen Ende des Röstprozesses der Chlornatriumzusatz erfolgt, indem bei nicht gehöriger Vorsicht und Sorgfalt in der Arbeit sich erhebliche Mengen Chlorgold verflüchtigen können.

Ausser nach dem Plattnerschen Verfahren werden Concentrates nach dem weiter unten zu beschreibenden Cyanidverfahren verarbeitet.

Es ergaben die Concentrates im Jahre 1895 an 105900 Unzen Gold, die auf £ 383998 geschätzt wurden, d. i. 4,48 % des Gesamtausbringens an Gold. Das mittlere Ausbringen der Concentrates, die aus dem Konglomerat von Witwatersrand gewonnen wurden, betrug

Digitized by Google

3,072 (1894: 3,16) Unzen per ton; das Ausbringen der auf den Minen bei Barberton aus dem Quarze gewonnenen Concentrates war dagegen viel höher; es betrug nämlich 6,394 (gegen 6,09 im Jahre 1894) Unzen per ton.

Nach dem Plattnerschen Verfahren wurden 14820 tons Concentrates mit einem Probierwerte per ton von 4,710 Unzen Feingold im Werte von £ 19—12—6 behandelt und daraus Gold im Werte von £ 17—15—2 per ton, also 90,5 % des Probierwertes erzielt.

Im Cyanidprozesse (s. u.) wurden 19558 tons Concentrates mit einem Probierwerte von 1,535 Unzen per ton Feingold im Werte von £ 6—7—11 behandelt und daraus Gold im Werte von £ 5—17—2 per ton, also 91,6 % des Probierwertes erzielt.

Bezüglich der Mengen der in anderen Prozessen — Verschmelzen von Schlacken und Abfällen mit Bleioxyd im Schachtofen — behandelten Concentrates und des Verhältnisses zwischen Probierwert

Bezirk	Anzahl tons	Probierwert in Unzen per ton	Ausbringen		Wert	
			Unzen	per ton	£	per ton
Witwatersrandbezirk (Johannesburg, Boksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop, Blauwbank)	34 312	2,896	105 300	3,072	382 621	11.3.0
Heidelbergbezirk (Heidelberg)	—	—	88	—	177	—
Schoonspruitbezirk (Klerksdorp)	—	—	—	—	—	—
Malmani-(Ottoshoop)bezirk	—	—	—	—	—	—
De Kaapbezirk (Smitsdorp, Kaapsche Hoop, Steyndorp)	66	5,848	422	6,394	1 200	18.3.8
Zoutpansbergbezirk (Smitsdorp, Hänertsburg, Klein Letaba, Leydsdorp, Agatha)	—	—	—	—	—	—
Lydenburgbezirk	—	—	—	—	—	—
Vryheid	—	—	—	—	—	—
Carolina	—	—	—	—	—	—
Pretoria	—	—	—	—	—	—
Summe	34 378	2,904	105 900	3,080	383 998	11.3.5
Dagegen 1894	24 423	3,185	84 471	3,459	318 909	13.1.2
Also Vermehrung	9 955	—	21 429	—	65 089	—
Also Verminderung	—	0,281	—	0,379	—	1.17.9

Digitized by Google

und Ausbringen sind noch keine genügend sicheren statistischen Angaben vorhanden.

Die Tabelle (siehe S. 285) gibt eine Uebersicht über die Menge der verarbeiteten Concentrates und der angewandten Methoden nebst Ausbringen an Gold in den verschiedenen Bezirken des Landes.

Die Verteilung der Goldgewinnung aus Concentrates auf die verschiedenen Arbeitsverfahren zeigt folgende Tabelle auf S. 287.

Die Verarbeitung der Tailings. Cyanidlaugerei. Mc. Arthur Forrest Prozess.

Die Pochrückstände waren, nachdem die grösseren Stücke herausgesucht worden, längere Zeit hindurch nicht zu verwerten. Sie wanderten auf die Abfallhalde, und man war froh, wenn ein tüchtiger Regen dann und wann die Haufen verkleinerte; das in den tailings enthaltene Gold ging verloren, weil man kein Verfahren kannte, um eine Extraktion desselben in einfacher und lohnender Weise zu vollführen. Es war daher von grösster Bedeutung, als Mc. Arthur und die Gebrüder Forrest die praktische Durchführung der Methode der Goldextraktion durch Cyankaliumlösung gelang.

Dass Gold von Cyankaliumlösung aufgenommen wird, ist seit der Mitte dieses Jahrhunderts bereits bekannt; Cyankalium löst auch Schwefelgold und greift auch andere Sulfide wie Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelzink, Schwefeleisen an, doch ist die Löslichkeit für diese an und für sich erheblich geringer als für Gold und nimmt mit der Verdünnung der Cyankaliumlösung schnell ab.

Diese Thatsache benützen Mc. Arthur & Forrest zur Durchführung ihres Verfahrens; der uns interessierende Teil ihres Patentes lautet in deutscher Uebersetzung etwa folgendermassen: „... Zur praktischen Durchführung unserer Erfindung verwenden wir das Erz in gepulvertem Zustande und mischen es mit der Cyankaliumlösung in einem Gefässe, welches aus einem Materiale besteht, das von der Lösung nicht merklich angegriffen wird, oder welches mit einem solchen Materiale ausgekleidet ist ... Wir regeln die Menge des Cyankaliums so, dass sie sich in einem bestimmten Verhältnis zu dem Gold- (oder Silber-)gehalte des Erzes befindet, aber in allen Fällen lösen wir es in genügend viel Wasser, um die Lösung äusserst verdünnt zu halten, weil sie dann das Gold oder Silber

Digitized by Google

Bezirk	Cyanidprozess						Chlorationsprozess						Andere Prozesse	
	Verarbeitete tons	Probierwert in Unzen per ton	Ausbringen		Wert		Anzahl verarbeiteter tons	Probierwert in Unzen per ton	Ausbringen		Wert		Ausbringen Unzen	Wert in £
			Unzen	per ton	£	per ton			Unzen	per ton	£	per ton		
Witwatersrandbezirk . . .	19 492	—	38 760	1,989	113 753	5.16.9	14 820	4,710	64 902	4,379	263 157	17.15.2	1 728	5 711
Heidelbergbezirk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88	177
Schoonspruitbezirk . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Malmanibezirk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
De Kaapbezirk (Barberton und Kaapsche Hoop) . .	66	5,848	287	4,348	861	13.0.11	—	—	—	—	—	—	135	339
Lydenburgbezirk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
In der Republik	19 558	1,535	39 047	1,996	114 614	5.17.2	14 820	4,710	64 902	4,379	263 157	17.15.2	1 951	6 227
Dagegen 1894	11 341	2,291	26 945	2,376	86 517	7.12.7	13 060	4,409	57 421	4,397	232 125	17.15.6	105	267
Also Vermehrung	8 217	—	12 102	—	28 097	—	1 760	0,301	7 481	—	31 032	—	1 846	5 960
Also Verminderung	—	0,756	—	0,38	—	1.15.5	—	—	—	0,018	—	0.0.4	—	—

Digitized by Google

vor den basischeren Metallen zur Lösung vorzieht. Wenn wir mit Erzen arbeiteten, welche 20 oz (= ca. 60 g) oder weniger Gold oder Silber, bezw. Gold und Silber per ton enthalten, so finden wir es sehr vorteilhaft, eine Cyankaliummenge zu verwenden, deren Cyan für 1000 Gewichtsteile Erz 1 bis 4 Gewichtsteile beträgt und lösen das Kaliumcyanid in der der halben Gewichtsmenge des Erzes entsprechenden Wassermenge. Bei reicheren Erzen wird der grösseren Menge Gold und Silber entsprechend, mehr Cyankalium und auch entsprechend mehr Wasser verwendet. Mit anderen Worten, es soll die Cyankaliumlösung 2 bis 8 Gewichtsteile Cyankalium auf 1000 Teile Wasser enthalten und die Menge der angewendeten Lösung soll sich nach der Reichheit des Erzes richten. Nachdem die Lösung von den ungelösten Rückständen abgezogen ist, wird daraus in geeigneter Weise das Edelmetall gewonnen, indem man entweder die Lösung zur Trockne verdampft und das rückständige Salz verschmilzt, oder indem man die Lösung mit Natriumamalgam behandelt.

Patentanspruch: Trennung von Edelmetallen von Erz, welches basische Metalle enthält, dadurch dass das gepulverte Erz der Einwirkung von Cyanidlösung unterworfen wird, welche Cyankalium in einer 8 Teile auf 1000 Teile Wasser nicht überschreitenden Menge enthält."

Nach einem späteren Patente verwenden Mc. Arthur & Forrest Zinkspäne als Niederschlagsmittel und kaustische Alkalien zur Neutralisation saurer Erze.

Es lösen also nach Mc. Arthur & Forrest verdünnte Cyankaliumlösungen nur das Gold (bezw. Silber) auf und lassen die unedlen Metalle ganz oder doch grösstenteils unberührt; umgekehrt wird durch starke Cyanidlösung die Goldextraktion nicht befördert, wohl aber die Löslichkeit der unedlen Metalle erhöht. In Bezug darauf sind Versuche von J. Lövy[1]) nicht ohne Interesse. Derselbe experimentierte u. a. mit einem dem Lydenburgdistrikte entnommenen Goldquarz, welcher durch seinen beträchtlichen Gehalt an Kupfer als typischer Repräsentant der mit Bezug auf den Cyanierungsprozess sogenannten „refractory ores" angesehen werden kann. Der Quarz enthielt pro 1 engl. t (= 2000 lbs) 18,2 g Feingold und 51,8 lbs (= 2,59 %) Kupfer. Aus einer Tonne Erz wurden extrahiert:

[1]) Chemiker-Zeitung 1896, p. 479.

Digitized by Google

		Gold		Kupfer	
		g	%	lbs	%
mit	0,5%iger KCN-Lösung	2,00	15,2	2,32	4,48
„	1,0 „ „ „	1,80	13,7	4,35	8,40
„	2,0 „ „ „	6,33	48,0	10,15	19,60
„	5,0 „ „ „	6,99	53,0	—	mehr als
„	10,0 „ „ „	10,09	76,5	—	25

Mit zunehmender Konzentration an Kaliumcyanid tritt also eine Erhöhung der Lösungsfähigkeit sowohl für Gold als auch für Kupfer ein.

Der Prozess eignet sich demnach nur für Erze, welche Kupferverbindungen[1]), ferner Silbererze, Oxydationsprodukte von Kiesen, also Ferrosulfat und freie Schwefelsäure etc. nicht enthalten; für die grössere Anzahl der refractory ores ist er nicht geeignet.

Des weiteren muss das Gold in den Erzen sich in fein verteiltem Zustande befinden, da grössere Körner von Cyankalium nur sehr langsam gelöst werden. Endlich muss das Material leicht auslaugbar und waschbar sein, also passende Formgrösse oder Feine besitzen. Erze, welche beim Zerkleinern in Staub zerfallen, sind für die Cyanidlaugerei nicht geeignet, weil sie im Lösungsgefässe teigig werden und weder die Lösungsflüssigkeit noch das Waschwasser durchlassen.

Die Erze vom Witwatersrand und die von ihnen stammenden tailings entsprechen diesen Forderungen und sind demnach für die Cyanidlaugerei wohl geeignet.

Bevor wir diese in ihrer Ausführung verfolgen, wollen wir zunächst die Frage erörtern, wie die Auflösung des Goldes durch Cyankalium zu erklären ist. Theoretisch braucht man zur Lösung von 3 Teilen Gold 2 Teile Cyankalium, während praktisch nicht weniger als 40 und mehr Gewichtsteile Kaliumcyanid auf 1 Gewichtsteil Gold verbraucht wird. Es entsteht bei der Auflösung von Gold in Cyankalium Kaliumgoldcyanür $KAu(CN)^2$; es wird also aus je 2 Mol. Kaliumcyanid 1 Atom Kalium durch das Gold verdrängt. Da das Kalium sich nicht metallisch ausscheiden kann, so geht es in Kaliumhydroxyd über, wobei entweder Wasserstoff entwickelt oder Sauerstoff aus der Luft aufgenommen werden müsste. Dementsprechend sind

[1]) Dagegen ist es sehr bemerkenswert, dass Feldtmann in einem stark kupferhaltigen Erze mit 0,5%iger Cyankaliumlösung ein Ausbringen von 70% Gold erzielte; stärkere Lösungen von Kaliumcyanid wurden zersetzt.

Digitized by Google

zwei Umsetzungsgleichungen aufgestellt worden. Mc. Arthur gibt folgende Formel:

$$2Au + 4KCN + 2H^2O = 2KAu(CN)^2 + 2KOH + H^2.$$

Dagegen geben Maclaurin, Goyder u. a. an, dass der Sauerstoff der Luft für den Prozess nötig sei und schreiben:

$$4Au + 8KCN + 2H^2O + O^2 = 4KAu(CN)^2 + 4KOH.$$

Diese letztere Gleichung ist die im allgemeinen als giltig angesehene, was seinen praktischen Ausdruck in der Zugabe von oxydierenden Substanzen in den Lösebottich findet; als solche sind Ferricyankalium, Natriumsuperoxyd, Chlorkalk, Persulfate, gew. Nitro- und Nitrosoverbindungen etc. vorgeschlagen worden. Die experimentelle Lösung der Frage ist vor kurzem durch G. Bodländer[1]) herbeigeführt worden.

Bodländer fand, dass Gold bei Luftabschluss von Cyankalium nicht gelöst wird und dass es keinen Wasserstoff aus Kaliumcyanidlösung entbindet — somit ist die Formel Mc. Arthurs hinfällig. Aber auch die zweite Gleichung drückt nicht die wahren Verhältnisse aus; wohl ist die Gegenwart des Sauerstoffs für den Löseprozess unbedingt erforderlich, doch werden nicht Kaliumgoldcyanür und Aetzkali allein gebildet, sondern es tritt dabei auch Wasserstoffsuperoxyd auf, indem die Umsetzung nach der Gleichung erfolgt:

$$2Au + 4KCN + 2H^2O + O^2 = 2KAu(CN)^2 + 2KOH + H^2O^2.$$

Die Hauptmenge des Wasserstoffsuperoxyds wird in einem zweiten Prozesse wieder verbraucht, in welchem die Auflösung des Goldes ohne Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfolgt:

$$2Au + 4KCN + H^2O^2 = 2KAu(CN)^2 + 2KOH.$$

So erhalten wir die obige Gleichung als solche, die den endgiltigen Effekt richtig wiedergibt; doch geht ihr ein anderer Umsetzungsvorgang voraus. Die in den beiden letzten Gleichungen zum Ausdruck gebrachten Vorgänge folgen einander beständig, so dass sich keine grösseren Mengen von Wasserstoffsuperoxyd ansammeln können.

Die Auflösung des Goldes mit Hilfe zweier so indifferenter Stoffe, wie es das Cyankalium und, bei gewöhnlicher Temperatur, der Luftsauerstoff sind, ist — so erörtert Bodländer — eine der vielen abnormen Reaktionen, die ihre befriedigende Erklärung nur auf Grund der Dissociationstheorie finden können. Was die Auflösung des Goldes

[1]) Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, p. 583.

Digitized by Google

in Säuren so sehr erschwert, ist der Umstand, dass in den Lösungen der einfachen Salze des Goldes das Metall als positiv geladenes Kation vorhanden ist. Die Verwandtschaft des Goldes zur positiven Elektrizität ist so sehr viel geringer als die des Wasserstoffs zu derselben, dass der Uebergang des Goldes in den Jonenzustand weder unter Entbindung freien Wasserstoffs erfolgen kann, noch unter Zufuhr von fremder Energie, die der Oxydation von freiem Wasserstoff entstammt. Nur die Intensität, mit der das vom Königswasser entbundene oder das im Chlorwasser gelöste Chlor unter Uebergang in den Jonenzustand Elektrizität aufnimmt, ist gross genug, um den grossen Energieverbrauch zu kompensieren, den die Aufnahme der positiven Ladungen durch das Gold erfordert. Bei der Auflösung des Goldes in Cyankalium findet ein solcher Energieverbrauch aber gar nicht statt. Hier treten gar keine Goldjonen auf oder doch nur eine äusserst geringe Menge derselben. Es bilden sich komplexe Jonen $Au(CN)^2$, bei deren Bildung das Gold keine positive Ladung aufnehmen muss, da in ihnen das Metall nur der festgebundene Bestandteil eines negativen Jons ist. Die feste Bindung, in die das Gold bei der Bildung dieser komplexen Jonen übergeht, ist in letzter Linie die Ursache, weshalb die Entstehung dieser Jonen mit verhältnismässig so grosser Leichtigkeit erfolgt. Die Reaktion bei der Goldauflösung geht unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte nach dem folgenden Schema vor sich:

$$2\,Au + 4\overset{+}{K} + 4\overline{CN} + 2\overline{OH} + 2\overset{+}{H} + O^2 = 2\,Au(\overline{CN})^2 + 4\overset{+}{K} + 2\overline{OH} + H^2O^2.$$

Die für die Laugerei notwendige Cyankaliummenge ist indessen, wie bereits erwähnt, sehr viel grösser als sie sich nach der Gleichung theoretisch berechnet. Die Ursache dafür ist in der Zersetzlichkeit des Cyankaliums zu suchen; so entsteht unter dem Einflusse von Luftsauerstoff Kaliumcyanat:

$$KCN + O = KCNO$$

und weiterhin Kaliumcarbonat, Kohlendioxyd und Stickstoff:

$$2\,KCNO + O^3 = CO^2 + N^2 + K^2CO^3.$$

Das Kohlendioxyd wirkt bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Blausäure und Kaliumcarbonat ein:

$$2\,KCN + CO^2 + H^2O = 2\,HCN + K^2CO^3.$$

Freie Schwefelsäure und Vitriol, die beim Lagern pyrithaltiger Erze entstehen, zersetzen das Cyankalium unter Bildung von Kaliumsulfat bezw. Berliner- (oder Turnbulls-)Blau. Daher wird vor der Cyanidlaugung das Erz mit schwacher Natronlauge behandelt und so alkalische

Digitized by Google

Reaktion hergestellt. Diese und andere, zum Teil noch nicht erkannte Ursachen sind die Gründe für den grossen Verbrauch an Kaliumcyanid.

Die Cyanidlaugerei wurde zum ersten Male 1889 bei Barberton im De Kaapdistrikte versuchsweise eingeführt, aber anfänglich mit grossem Misstrauen aufgenommen. Erst als die African Gold Recovering Co. anfing, tailings aufzukaufen und nach dem Cyankaliumverfahren aufzuarbeiten, trat ein Umschwung ein, und der Mc. Arthur Forrestprozess konnte in Südafrika festen Fuss fassen. Obgleich er sich am besten für die tailings eignet, werden auch direkt Erze und Concentrates der Auslaugung mit Cyankalium unterzogen; hierbei wird der Verbrauch am Kaliumcyanid allerdings noch erheblich grösser, denn die Reaktionsdauer muss bis auf 3, auch 4 Wochen ausgedehnt und die Cyankaliumlösung jeweilig erneuert werden.

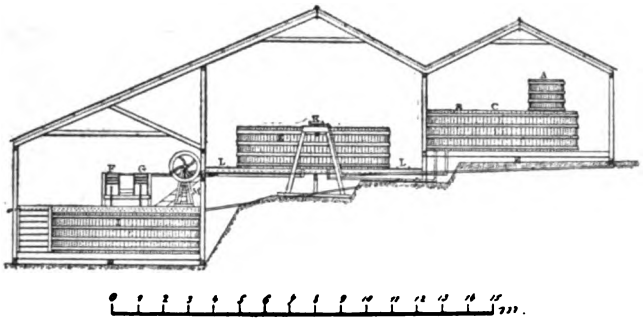
Die Auslaugung der Erze und Rückstände geschieht in grossen, kreisrunden Bottichen, die 50 bis 100, ja bis 400 t fassen; die kleineren Laugegefässe sind stets aus Holz, während die grösseren häufig aus Zement hergestellt werden. Sie haben einen falschen Boden aus Holzlatten oder Eisenschienen, welcher mit Kokosmatten belegt ist, auf denen eine Filterschicht von grobem Sande ausgebreitet ist; am Boden der Bottiche zieht man die filtrierte Lauge ab. Das Extraktionsgut wird zunächst mit einer 0,6 bis 0,8 % Kaliumcyanid enthaltenden Lösung übergossen, welche nach 12 Stunden abgezogen wird, worauf frische Lauge gleicher Konzentration nochmals und zwar je nach dem Goldgehalte 6 bis 12 Stunden einwirken muss. Eine Tonne Erz erfordert in der Regel ½ t Lösung der genannten Konzentration. Nach dem Abziehen der zweiten Lauge wird eine dritte aufgegossen, welche 0,2 bis 0,4 % Cyankalium enthält; man verwendet dafür meist die stärkere Abfalllauge von der Zinkfällung (s. u.) und zwar gebraucht man ebenfalls ½ t davon für 1 t Erz. Nachdem auch diese Lauge nach 8- bis 10stündiger Einwirkung abgelassen ist, wäscht man das Erz mit reinem Wasser aus, entleert alsdann den Bottich und chargiert ihn dann von neuem. Der Verbrauch an Cyankalium beläuft sich auf 1,25 bis 1,5 kg für 1 t Erz, bis auf 2 kg bei Material geringerer Qualität. Bei guten Erzen wird dieselbe Lauge nacheinander durch mehrere Extraktionsbottiche geschickt und dadurch eine bessere Ausnutzung des Cyankaliums durch Anreicherung der Lösung an Gold bewirkt.

Die Laugegefässe werden terrassenförmig ansteigend auf drei Niveaux angeordnet, wie es die nebenstehenden Figuren 4 bis 6[1]) zeigen,

[1]) Entn. aus Dammer, Handb. d. chem. Technol. II.

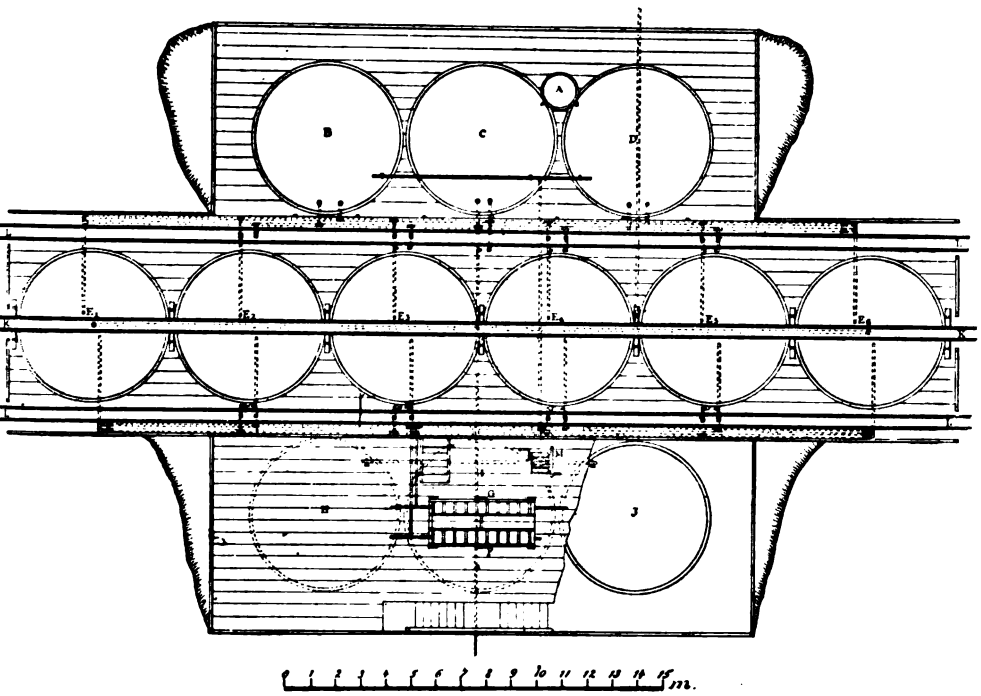
Digitized by Google

Fig. 4.



die eine Anlage für mindestens 2000 t monatlicher Verarbeitung repräsentieren. In der obersten Reihe befinden sich die Bottiche für die Laugen

Fig. 5.

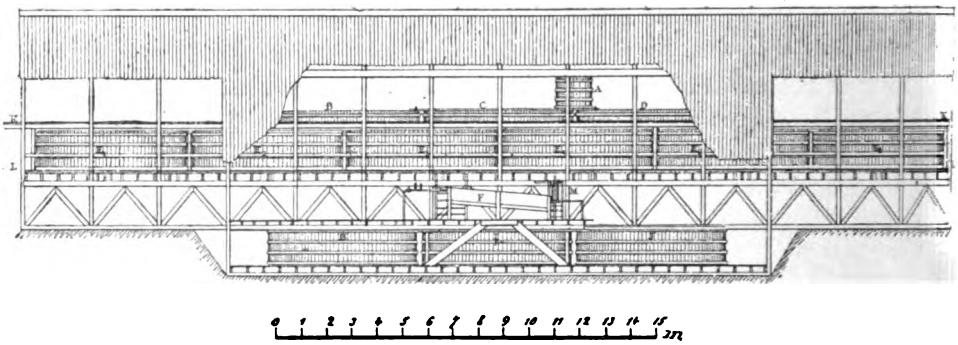


und zwar ist B der Behälter für die Aetznatronlösung, C der für starke, D der für die schwache Cyankaliumlösung; der kleine Bottich A ist der Lösebottich für das Kaliumcyanid. Die an der zweiten

Digitized by Google

Etage stehenden Bottiche E_1, E_2 u. s. w. sind die Extraktionsgefässe, jedes für 40 t Erz Fassungsraum. H, I, J sind die Laugensümpfe, aus welchen die Laugen durch die Pumpe M nacheinander wieder in die Gefässe B, C, D der obersten Etage gehoben werden, um hier auf ihren ursprünglichen Gehalt gebracht zu werden. Zwischen den Extraktionsbottichen und den Laugensümpfen stehen die Zinkkästen F und G zur Entgoldung der Lösungen. Die ganze Anlage ist darauf

Fig. 6.



eingerichtet, die Massen mechanisch zu bewegen; ein Schienengeleise KK dient zur Chargierung der Fässer, ein zweites LL zur Beseitigung der ausgelaugten Erze. Neuerdings wird dieses letztere unterhalb der Extraktionsbottiche angeordnet, wobei die Entladung durch eine Klappe im Boden derselben erfolgt.

Aus den Extraktionsbottichen gelangt die nun goldhaltige Lauge in Zinkkästen, in denen sie im Sinne der Gleichung:

$$2\,KAu(CN)^2 + Zn = K^2(CN)^4Zn + 2\,Au$$

entgoldet wird. Theoretisch würde man mit einem Gewichtsteile Zink sechs Gewichtsteile Gold fällen können; in Wirklichkeit stellt sich der Zinkverbrauch aber viel höher, nämlich 60- bis 80mal so hoch. Der Grund dafür ist in einer Reihe von Nebenreaktionen zu suchen. Indem sich das Gold — und mit ihm Silber, Kupfer, Antimon, Arsen etc. — in feiner Verteilung auf dem Zink niederschlägt, entstehen galvanische Elemente, welche zur Zersetzung von Wasser Anlass geben und damit zur Bildung von Zinkhydroxyd:

$$Zn + 2\,H^2O = Zn(OH)^2 + H^2.$$

Digitized by Google

Dieses setzt sich mit Cyankalium in Kaliumzinkcyanid und Kaliumhydroxyd um:

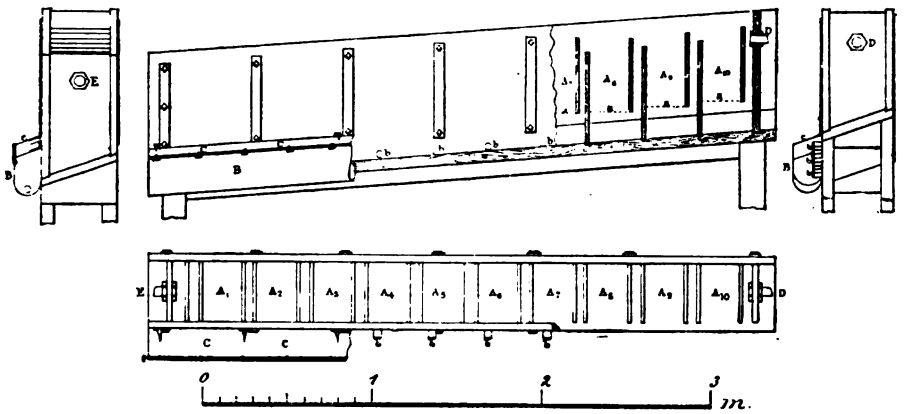
$$Zn(OH)^2 + 4KCN = K^2Zn(CN)^4 + 2KOH,$$

welches letztere neue Mengen Zink auflöst:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2$$
$$Zn(OK)^2 + 4KCN + 2H^2O = K^2Zn(CN)^4 + 4KOH.$$

Das Kaliumzinkcyanid aber löst kein Gold, und so verliert man in ihm sowohl das Zink wie das Cyan; gleichzeitig reichern sich die Laugen schnell mit Kaliumzinkcyanid an. Den letzteren Uebelstand vermeiden Butters und Clennell dadurch, dass sie die Doppelver-

Fig. 7 bis 10.



bindung zersetzen und Zinkcyanid durch sekundäre Reaktion ausfällen, welche sie durch folgende Gleichungen erläutern:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2$$
$$Zn(OK)^2 + K^2Zn(CN)^4 + 2H^2O = 2Zn(CN)^2 + 4KOH.$$

Die Niederschlagskästen sind (Fig. 7 bis 13) [1]) 6 m lang, 0,4 bis 0,6 m breit und 0,6 m hoch; sie haben etwa 10 % Steigung und sind mit Querabteilungen A_1, A_2, A_3 . . . versehen zur Aufnahme der mit einem Siebboden a versehenen Zinkbehälter, die mit frisch hergestellten Zinkdrehspänen mit metallischblanker Oberfläche gefüllt werden. Bei D tritt die Goldlauge ein, steigt von unten durch die Späne der obersten Abteilung A_{10}, bis sie über die Scheidewand fliesst, um in derselben Weise alle folgenden Abteilungen zu durchfliessen, wonach sie am anderen Ende bei E in die Sümpfe gelangt.

[1]) Entn. aus Dammer, Technol. II.

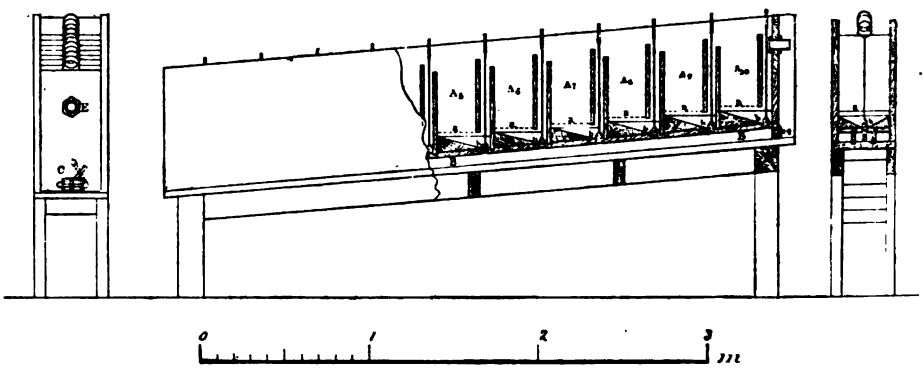
Digitized by Google

Bei der Anlage Fig. 7 bis 10 ist der Boden des Kastens nach einer Seite geneigt und die Entleerung jeder Abteilung erfolgt nach Beseitigung der Stopfen b in eine seitwärts angeordnete, mit einem Deckel c geschlossene Rinne B.

Bei der in den Fig. 11 bis 13 wiedergegebenen Anordnung ist der Boden jeder Abteilung nach einem tiefsten Punkte geneigt, von wo der Goldschlamm durch Ziehen der Verschlüsse b in die unterhalb befindliche Rinne B gelangt, aus welcher er durch Oeffnen des Verschlusses c nach aussen abgelassen wird.

Der so gewonnene Goldschlamm ist stark verunreinigt durch Silber, Blei, Zink, Kupfer, Arsen, Antimon etc.; er wird zur Zersetzung der Cyanverbindungen und zur Oxydation der unedlen Metalle geröstet.

Fig. 11 bis 13.



Dabei muss die Temperatur so geregelt werden, dass eine Sublimation von Zink thunlichst vermieden wird, weil dadurch Verluste an Gold durch mechanisches Mitreissen unvermeidlich wären. Das Röstgut wird dann mit Borax, Soda und etwas Sand im Tiegel verschmolzen, wobei die unedlen Metalle verschlacken, während Gold und Silber sich teils als Regulus zu Boden setzen, teils in feinen Körnern die Schlacke durchsetzen. Dieselbe wird daher in Kugelmühlen gemahlen, worauf die Goldkörnchen ausgewaschen werden. Das Gold wird dann in Barren gegossen und zeigt, je nach dem Verlaufe der Röstung, einen Feingehalt von 860 bis 620.

Der Vorteil, den die Fällung der güldigen Laugen durch Zink bietet, besteht in der nicht sehr kostspieligen Anlage und darin, dass das Verfahren wegen seiner Einfachheit auch von nicht besonders vor-

Digitized by Google

gebildeten Arbeitern ausgeführt werden kann. Diesen Vorteilen stehen aber sehr wesentliche Nachteile gegenüber. Einmal ist die Ausbeute an Gold beim Zinkverfahren sehr schwankend und übersteigt selten einen Durchschnitt von 65 %, was man auf das zur Fällung verwendete Zink zu schieben geneigt ist. Dann aber bildet das mit Zink vermengte Gold beim Schmelzen gewisse Schwierigkeiten, so dass die englischen Schmelzer einen geringeren Preis dafür zahlen als für Amalgam- oder Bleigold.

Wegen dieser Nachteile, die mit der Zinkfällung verknüpft sind, hat man nach verschiedener Richtung hin das Niederschlagen des Goldes in anderer Weise zu bewerkstelligen gesucht. So hat Molloy[1]) dafür Natriumamalgam vorgeschlagen, welches sich in einem flachen Gefässe befindet, in dessen Mitte, nicht bis auf den Boden reichend, eine unten offene Zelle mit Sodalösung als Elektrolyt eingetaucht ist. Die güldige Lauge wird über die Oberfläche des Amalgams geleitet, welches die Kathode eines Stromkreises bildet, während als Anode in der Zelle ein Bleistab verwendet wird. Durch Wechselwirkung soll dann Goldamalgam und Cyannatrium gebildet werden.

Die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. hat die Zinkschnitzel durch solche von Aluminium zu ersetzen vorgeschlagen, deren Anwendung die Wiedergewinnung des Cyankaliums gestatten würde, indem der Prozess im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$6\,AuK(CN)^2 + 6\,KOH + Al^2 = 6\,Au + 12\,KCN + Al^2(OH)^6$$

Man erzielt damit reinere Goldniederschläge, die demnach unter geringeren Verlusten weiter verarbeitet werden können. Allerdings bringt die voluminöse Thonerde auch wieder mancherlei Schwierigkeiten; sie verschlackt beim Einschmelzen leicht, während metallisches Zink und Cyanzink dabei verdampfen. Noch ist zu beachten, dass das Aluminium sehr viel höher im Preise steht, als das Zink; dafür fallen aber die oben skizzierten Nebenreaktionen fort und die aufzuwendenden Aluminiummengen sind in Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Aluminiums erheblich kleiner als die äquivalenten Mengen Zink.

Hannay will einen kombinierten elektrolytischen und Amalgamationsprozess in Anwendung bringen.

Von allen diesen Vorschlägen zur Verdrängung des Zinkes ist bislang keiner in Transvaal zur Ausführung gebracht worden.

---

[1]) Eng. a. Min. J. 1892, 155, p. 365.

Digitized by Google

Die Gesamtkosten des Mc. Arthur Forrestprozesses betrugen bei Einführung desselben ca. 15 Mark pro Tonne Amalgamationsrückstand, sind aber bestenfalls auf 5 bis 5,5 Mark herabgemindert worden. Die Durchschnittskosten sind 7,50 Mark pro ton tailings.

Die Ergebnisse des Cyanidverfahrens waren z. B. auf Robinsongruben 1893 folgende[1]). Die Kosten betrugen:

			auf 1 t (short)
An Löhnen (für Weisse und Farbige inkl. Nahrung)	£	3406 sh 11 d 8	sh 1 d 2,81
An allgemeinen Materialien	„	1408 „ 9 „ 1	„ 0 „ 6,12
An Brennmaterial	„	1204 „ 19 „ 9	„ 0 „ 5,24
An Cyankalium 64411 Pfd. (engl.); 1,16 Pfd. pro ton	„	5563 „ 0 „ 2	„ 2 „ 0,19
An Zink 12521 Pfd. (engl.); 0,23 Pfd. pro ton	„	260 „ 4 „ 3	„ 0 „ 1,13
Füllen und Leeren der Bottiche	„	4325 „ 12 „ 2	„ 1 „ 6,81
Patentabgabe an die Afr. G. Rec. Co.	„	3768 „ 1 „ 1	„ 1 „ 4,38
Zusammen	£	19936 sh 18 d 2	sh 7 d 2,68

Es wurden behandelt . . . . . 55200 t (short) Rückstände
Darin waren nach Tiegelprobe . . 20180,06 Unzen Feingold
Es wurden gewonnen . . . . . 17921,20 „ Rohgold
im Werte von . . . . . £ 56280

das entspricht einem Ausbringen von 13872,66 Unzen Feingold = 68,7% des in den Rückständen wirklich enthaltenen Goldes.

Der Verlust an Cyankalium belief sich in den ersten Tagen der Prozessanwendung auf 4 bis 5 Pfennige pro ton Rückstände, ist aber 1893 schon auf 0,75 Pfennig zurückgegangen.

Folgende Tabelle (s. S. 299) zeigt die im Mc. Arthur Forrestprozesse 1895 verarbeiteten Mengen tailings.

Der Siemens und Halske-Prozess.

Der einzige Konkurrent, welcher dem Mc. Arthurverfahren erfolgreich den Rang streitig macht und welcher sich einer wachsenden Beliebtheit erfreut, ist der elektrolytische Prozess der Goldfällung nach Siemens und Halske. Nach demselben werden die tailings mit einer sehr dünnen Cyankaliumlösung ausgelaugt und diese Lauge mit schwachen Strömen elektrolytisch entgoldet; dabei ist es gleichgiltig, ob die Cyanlösung stark oder schwach, ob die Lauge neutral, alkalisch

[1]) Schmeisser (l. c.) nach The South African Mining Journal, Johannesburg, Saturday, March 10, 1894.

Digitized by Google

Bezirk	Anzahl tons verarbeitet	Probierwert in Unzen per ton	Ausbringen		Wert	
			Unzen	pro ton	£	pro ton
Witwatersrandbezirk (Johannesburg, Boksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop)	2 670 612[1]	0,243	588 598	0,220	1 808 680	0.13.6
Heidelbergbezirk (Heidelberg	50 656[2]	0,471	22 227	0,439	64 499	1.5.6
Schoonspruitbezirk (Klerksdorp)	171 841	0,253	49 291	0,287	158 653	0.18.6
Malmanibezirk	3 248	0,196	462	0,142	1 848	0.11.5
De Kaapbezirk (Barberton und Kaapsche Hoop) .	63 180	0,601	25 277	0,400	76 191	1.4.1
Lydenburgbezirk	56 449[3]	0,399	28 588	0,506	54 863	0.19.5
In der Republik	3 015 986	0,258	714 443	0,237	2 164 734	0.14.4
Dagegen 1894	3 048 798	0,255	687 177	0,225	2 063 182	0.13.6
Also Vermehrung	—	0,003	27 266	0,012	101 552	0.0.8
Also Verminderung	32 812	—	—	—	—	—

oder sauer ist, der Prozess geht stets in gleicher glatter Weise von statten und derartige Komplikationen, wie sie die Abscheidung von Zink-, Thonerde- etc. Hydraten dem Mc. Forrestprozesse bringen kann, sind daher völlig ausgeschlossen. Ausserdem ist eine erhebliche Ersparnis an Cyankalium von vornherein gewährleistet. Dazu kommt, dass die Extraktion bei dem Siemens und Halskeverfahren stets zwischen 70 bis 80 % beträgt, während sie, wie wir sahen, bei dem Mc. Forrestprozesse in auffälliger Weise schwankt und stets erheblich niedriger ist. Allerdings ist die Anlage teurer und es gehört eine gewisse Schulung des Arbeiterpersonals dazu, um den Prozess in günstiger Weise durchzuführen. Trotzdem aber erobert sich der elektrolytische Prozess mehr und mehr Boden und, nachdem es in neuester Zeit geglückt ist, durch eine Abänderung des ursprünglichen Verfahrens die Kosten für die Betriebsanlage erheblich herabzusetzen, wird das Quantum mittelst des elektrischen Stromes aus tailings (und slimes) gewonnenen Goldes sich in den nächsten Monaten mindestens verdoppeln, da zur Zeit eine Anzahl neuer Anlagen geschaffen werden.

[1]) Hierunter 12 392 t Erz direkt zugute gemacht.
[2]) „ 1 943 „ „ „ „ „
[3]) „ 1 384 „ „ „ „ „

Digitized by Google

Siemens und Halskes erste Installation begann ihre Thätigkeit im Mai 1894 in Worcester im Distrikte des Rand Central. Da sie Erfolg hatte, so folgte der Worcester Anlage im November desselben Jahres die Metropolitan Gold Mining Co. und richtete sich auf 5000 t tailings monatlicher Verarbeitung ein; im Monat August 1895 hatte sie schon die Laugen von 26909 t tailings elektrolysiert und daraus 4845 Unzen Gold gewonnen. Es folgte als dritte Mine die May Consolidated Co. mit 6000 t monatlicher Durchschnittsarbeit, dann die Cresus Gold Mining Co., die Nr. 4 Central Works, die Robinson Slime Plant u. a., deren Bedeutung durch die folgenden Zahlen illustriert wird:

	Umfang	Durchschnittsausbeute an Gold pro Monat
Worcester	3000 t	700 Unzen (1 Unze = 31,9 g)
Metropolitan	4500 „	600 „
May Consolidated	6000 „	1000 „
Cresus Gold Mining Co. .	6000 „	500 „
Nr. 4 Central Works . .	5000 „	800 „
Robinson Slime Plant . .	8000 „	

Neue Einrichtungen für je 8000 t monatlicher Verarbeitung haben Simmert Jack, Van Ryn Estate, Van Ryn West, Crown Reef Slime Plant genommen, und eine Reihe anderer Minen ist diesem Beispiele zu folgen im Begriffe.

Der günstige Verlauf des Siemensprozesses ist von einer Reihe von Faktoren abhängig. Zunächst wird das Auslaugen mit einer sehr dünnen Kaliumcyanidlösung vorgenommen, nachdem eine Neutralisation der sauren tailings durch Natronlauge oder Aetzkalk stattgefunden hat. Die aufzuwendende Stromdichte ist sehr niedrig zu bemessen; bei 7 Volts Spannung genügen 0,6 Amp. Dichte pro 1 qm. Es wird daher nur eine unbedeutende Kraft zur Erzeugung des Stromes aufzuwenden sein; man gibt als hinreichend 2400 Watt an, das bedeutet, da 746 Watt = 1 Pferdekraft sind, eine motorische Kraft von $3^1/_2$ HP, doch werden in der That 5 HP gebraucht. Damit aus der sehr verdünnten Lösung das Gold möglichst gleichmässig in Molekularform abgeschieden wird, muss durch eine gute Zirkulation immer neue Lösung an die Elektroden geführt werden und es müssen die Kathoden eine möglichst grosse Oberfläche erhalten. Man hatte dabei an die Verwendung des Quecksilbers als Kathodenmaterial gedacht, aber ist davon bald wieder abgekommen. Dann, wie Eissler[1]) be-

[1]) The Cyanide Process for the Extraction of Gold. London 1895.

Digitized by Google

rechnet, würden, um 100 t Cyanidlösung, welche 5 dwts. (= 7,757 g) Gold per ton Lösung enthält, in 24 Stunden zu präcipitieren, ca. 24000 Quadratfuss (engl.) Quecksilberoberfläche nötig sein; damit auch der ganze Boden des Fällungsbottichs stets gleichmässig mit Quecksilber überzogen ist, müsste man das Metall wenigstens 1/4 Zoll hoch in dem Bottich stehen lassen, so dass man über 200 Kubikfuss Quecksilber im Gewichte von 80 t gebrauchen würde, in welchem am Ende eines Arbeitsmonats 750 oz (ca. 23 kg) Gold enthalten wären. Ein so verdünntes Amalgam würde aber durch Pressen kaum sich konzentrieren lassen, so dass nur die Destillation zur endlichen Gewinnung des Goldes verwendbar bliebe. Dies würde aber naturgemäss mit grossen Verlusten an Quecksilber verbunden sein.

Man hat auch versucht, amalgamierte Kupferplatten als Kathoden anzuwenden, deren vertikale Aufstellung ihre Reinhaltung ermöglichen würde. Indessen auch sie erwiesen sich als nicht brauchbar, weil ein bröckliches, an den Platten nicht haftendes Amalgam dabei entstand. Man muss nämlich von den Kathoden verlangen, dass das niedergeschlagene Edelmetall darauf haftet, dass das Gold sich aus ihnen leicht wiedergewinnen lässt, dass das Material, aus dem sie hergestellt sind, sich möglichst dünn auswalzen lässt und dass es elektropositiver ist als das der Anode, um Sekundärströme nach Aufhören des Stromdurchganges des primären Stromes auszuschliessen.

Als das geeignetste Kathodenmaterial hat sich Blei erwiesen; dasselbe wird in dünnen Platten oder neuerdings in Form von blanken Spänen zur Anwendung gebracht.

Auch das Anodenmaterial war nicht ganz leicht zu finden; Kohle erwies sich als unbrauchbar, indem sie bald in ein feines Pulver zerfiel, welches durch Filtration nicht zu entfernen war und das Cyanid zersetzte. Zink bildet einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink, Eisen bildet Berlinerblau. Da aus dem letzteren das Cyankalium durch Auflösen in Natronlauge, Verdampfen der Lösung und Verschmelzen des Rückstandes mit Kaliumcarbonat gewonnen werden kann, so wählte man Eisenplatten als Anoden. Da gegenwärtig das Cyankalium sehr billig ist, so verzichtet man indessen z. Z. in Transvaal auf die Regeneration des Kaliumcyanids aus dem Berlinerblau.

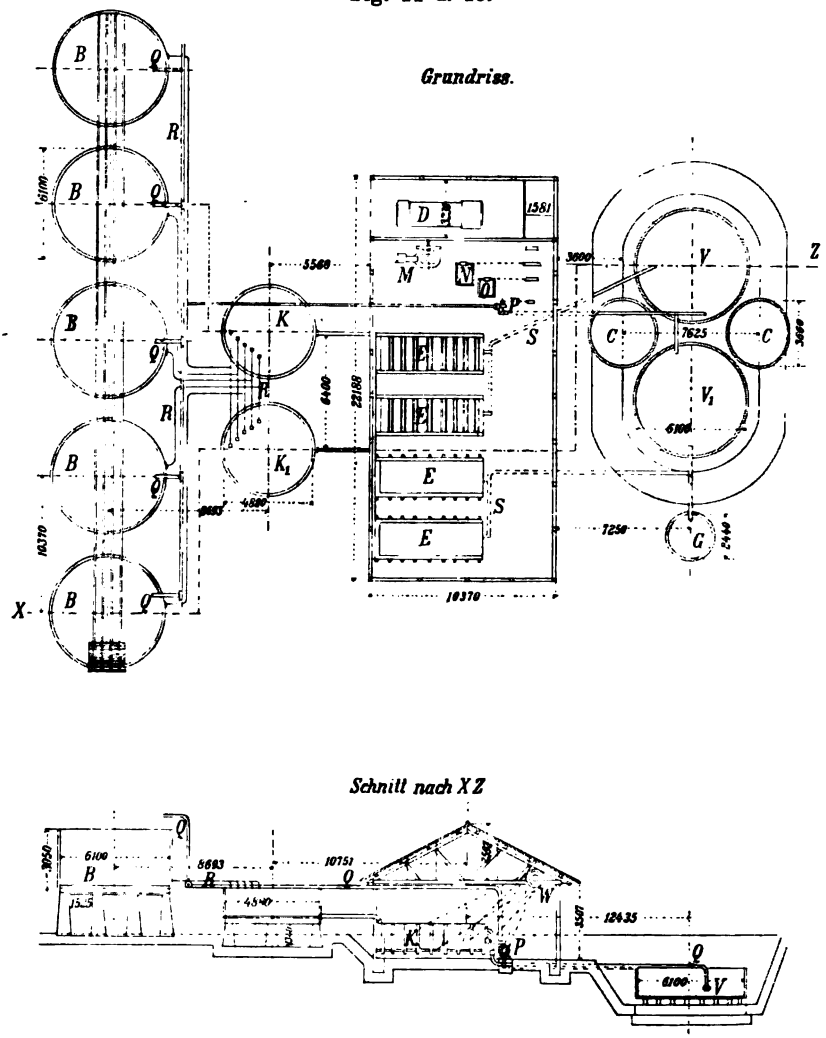
Die Anlage der Rand Central Ore Reduction Co. in Worcester geben unsere Abbildungen 14 u. 15 wieder [1]). Die fünf einen Durchmesser von 6,10 m aufweisenden Laugebottiche B sind aus 7,5 bis 10 cm

[1]) Kroupa, O. Z. Berg. Hütt. 1895, p. 583.

Digitized by Google

dicken Dauben hergestellt, die in der Regel etwas länger als die innere Tiefe des Bottichs und nach dem Halbmesser des letzteren rund ausgearbeitet sind; ebenso sind die Stossflächen der einzelnen Dauben

Fig. 14 u. 15.



nach dem Mittelpunkte zugeschnitten. Die Dauben werden mit 14 bis 15 aussen am Bottich angebrachten zweiteiligen Zugringen dicht zusammengehalten. Die Böden der Bottiche sind aus 7,5 cm starken Dielen hergestellt, welche mit Feder oder Nut und einem

Digitized by Google

aus Bleiweiss oder Glätte und Glycerin bestehenden Dichtungsmittel verbunden werden. Die Böden der Laugbottiche ruhen auf Trämen, welche auf gemauerten Pfeilern aufliegen; die äusseren Pfeiler haben einen ringförmigen resp. hufeisenförmigen, die inneren einen rechteckigen Querschnitt. Vorn und hinten verbinden kurze mit zwei Oeffnungen zum Wegfahren der ausgelaugten Erze versehene Mauern die Pfeiler.

Am Boden jedes Bottichs mit Holzstiften befestigt, liegen 30 cm voneinander entfernt, 4×10 cm grosse Holzleisten, welche auf der Unterseite derart ausgeschnitten sind, dass dem Zusammenfliessen von Flüssigkeit kein Hindernis entgegensteht. Auf die Holzleisten werden zwei Reihen Holzstreifen so gelegt, dass dadurch quadratische Oeffnungen von 2,54 cm Seitenlänge entstehen; dieses so gebildete Filtergestell lässt an den Wänden der Bottichs einen ringförmigen Raum von 3,8 cm Breite frei, welcher z. T. mit gebogenen Holzstreifen ausgefüllt wird. Auf das Lattengerüst kommt das aus Kokosnussmatte und Klettenreisern bestehende Filter zu liegen und wird durch ein Seil, welches in den freien zwischen Filtergestell und Bottichwand gelassenen Raum eingeklemmt ist, festgehalten; auf diese Filterschicht sind dann wiederum Holzleisten gelegt, so dass das Filter beim Austragen der Laugrückstände geschont wird. Die durch das Filter gelaufene Lösung tritt durch die 3,2 cm Durchmesser zeigende Rohrleitung R in die auch als Reservoir für die Goldlösungen dienenden Klärbottiche K und K^1, von denen der erstere für die Reichlauge, der letztere für die Armlauge bestimmt ist. Die Rohrleitung R dient sowohl zum Transport der starken wie der schwachen Laugen; durch entsprechende Stellung der Hähne geht die Lösung nach K oder K^1, die ebenso konstruiert wie die Laugebottiche aber kleiner sind, da ihr Durchmesser nur 4,88 m beträgt, und die ausserdem kein Filter und keine Austragöffnung haben.

Zur Füllung der Laugebottiche mit Lauggut dient ein oberhalb derselben angebrachtes Geleise; auf der einen Seite der Batterie werden die vollen Wagen auf einer schiefen Bahn aufgezogen und nach dem Entleeren auf der anderen Seite wieder heruntergebracht. Jeder Bottich fasst 135 t Lauggut; das Austragen der Laugrückstände geschieht in der Regel durch eine am Boden des Bottichs befindliche Oeffnung, welche aussen durch einen Bügelverschluss verschlossen wird. Sollen die Laugrückstände weggeschwemmt werden, so befindet sich die Austragöffnung in der senkrechten Wandung des Bottichs.

Aus den Klärbottichen K und K^1 gelangt die güldige Lauge

Digitized by Google

durch 7,6 cm weite Rohre in die Bäder E zur Elektrolyse und zwar wird die Reichlauge in die beiden oberen, die Armlauge in die beiden unteren Zellen geführt. Jede Niederschlagszelle ist 6,379 m lang und 2,605 m breit und fasst etwa 20 cbm. Die Anoden sind Eisenbleche von 2,135 m Länge, 0,915 m Breite und 2,3 mm Dicke; sie stehen auf Holzleisten, welche auf dem Bottichboden befestigt sind, und werden ausserdem in vertikaler Lage durch an den Wänden angebrachte Holzleisten gehalten. Wie bereits angedeutet, ist eine ständige Zirkulation der Laugen Erfordernis für den Erfolg des Prozesses. Um diese zu erreichen, ist von den Eisenanoden jede zweite auf dem Boden aufstehend, so dass sie unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht, während die dazwischenliegenden 2,6 cm über den Spiegel der Flüssigkeit emporgezogen sind, so dass die an einer Breitseite aufgegebene Lauge sich in der Längsrichtung der Kästen schlangenförmig durch die so gebildeten Abteilungen hindurchwindet.

Als Kathoden dienen dünne Bleibleche von 0,61 × 0,92 m, die zwischen zwei Eisendrähten ausgespannt und zu dreien an einem leichten Holzrahmen befestigt sind, der demgemäss 1,674 qm Oberfläche besitzt. In einem Bade hängen, zwischen den Anoden angeordnet, 87 solcher Rahmen, was einer Kathodenoberfläche von 145,64 qm per Bad entspricht. Jedes Bleiblech wiegt 0,453 kg, so dass jedes Bad 118,25 kg Blei empfängt.

Die Eisenanoden sind, um Kurzschlüsse durch das sich an ihnen bildende Berlinerblau zu verhüten, von Segeltuch umhüllt.

Die Grösse der Bottiche ist nicht immer dieselbe; man findet auch grössere als die angegebenen Dimensionen und dann auch mehr Elektroden, denn je grösser die Kathodenoberfläche, um so besser der Betrieb. So z. B. gibt man einem Bottich von 9 m Länge, 1,38 m Breite und 2,7 m Höhe 121 Anoden von 1,35 m Länge, 2,4 m Höhe und 0,0048 m Dicke und 480 Kathoden mit einer Gesamtoberfläche von 356,7 qm. In einem solchen Bottich lässt sich unter den angegebenen Stromverhältnissen in 24 Stunden das Gold von 50 t Goldcyanlösung niederschlagen. Es fällt übrigens die Hauptmenge des Goldes ziemlich schnell aus, während die letzten Anteile zu ihrer Abscheidung erheblich längerer Zeit bedürfen, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht. Es wurde eine Lösung, welche 3,86 g Gold und 0,004 % Cyan enthielt, in einer Zelle mit 56 Platten von etwa den angeführten Grössenverhältnissen der Elektrolyse mit Strömen von 1 Volt und 0,6 Amp. Dichte unterworfen. Dabei ergab sich

Digitized by Google

Nr. des Versuchs	Dauer der Elektrolyse	Gold in der Lösung nach der Elektrolyse	Cyan in der Lösung nach der Elektrolyse
1	3 Stunden	1,4 g	0,004 g
2	6 „	0,128 „	— „
3	9 „	0,076 „	— „
4	12 „	0,051 „	0,004 „
5	15 „	0,025 „	— „
6	18 „	0,0128 „	0,004 „
7	21 „	0,0032 „	— „
8	24 „	0,0000 „	0,004 „

Man wartet daher die quantitative Fällung des Goldes nicht ab, sondern führt die grösstenteils entgoldeten Laugen durch die Röhren S zu den Vorratsbottichen V und V^1, von denen V für starke, V^1 für schwache Laugen dient. Sie haben dieselbe Grösse und Einrichtung wie die Laugebottiche, nur fehlt ihnen Filter und Austragsöffnung. In ihnen werden den Laugen wieder die nötigen Mengen Cyankalium zugeführt, welche in den Bottichen C und G gelöst sind, worauf sie durch die Centrifugalpumpe P und die Rohrleitung Q zu den Laugebottichen zurückgedrückt werden. Der Antrieb der Centrifugalpumpe und der Dynamomaschine geschieht von der Haupttransmissionswelle W.

Es bedeutet ferner D den Dampfkessel und M die achtpferdige Betriebsmaschine, N den Dynamo für Metallgewinnung und O denjenigen für Beleuchtungszwecke. Die Maschinenwelle macht 140, die Haupttransmissionswelle 300, die Dynamomaschine N 1380 und die Centrifugalpumpe 1000 Umdrehungen in der Minute.

Seit dem vorigen Jahre ist in der elektrolytischen Fällung insofern eine sehr bemerkenswerte Neuerung eingetreten, als statt der Bleiplatten nunmehr mit bestem Erfolge frische Bleischnitzel verwendet werden. Dadurch kann man unter Ersparnis an Raum dieselbe und eine grössere Kathodenoberfläche erzielen. Man verwendet dafür Fällungsbottiche, die 25 Fuss (engl.) lang, 4 Fuss breit und 3 Fuss tief sind und hängt in jeden derselben 80 Eisenplatten von 4 Fuss Länge, $2\frac{1}{2}$ Fuss Breite und $\frac{3}{16}$ Zoll Dicke als Anoden; zwischen diese werden in Gestellen aus Eisendraht die Bleischnitzel als Kathoden gehängt und zwar hält jede Kathode 6 Pfund Blei. Für 5000 t tailings sind monatlich $2\frac{1}{2}$ t Bleischnitzel erforderlich, während die Eisenplatten 3 Jahre lang Dienst thun können. Als elektrische Grössen verwendet man per Fällungsbottich 4 Volts und 100 Amp.

Der Auslaugungsprozess spielt sich in Worcester folgendermassen ab: Die tailings, welche organische Substanzen und saure Salze ent-

Digitized by Google

halten, werden, da diese Stoffe das Cyankalium zersetzen, zunächst mit einer festzustellenden Menge verdünnter Natronlauge oder Aetzkalk versetzt; die alkalische Waschflüssigkeit besteht in der Regel aus einer sehr schwachen Cyankaliumlösung, welcher die nötige Menge Natronlauge zugesetzt ist und zwar gibt man pro Bottich 10 t alkalische Lösung. Die zur Neutralisation notwendige Natronlauge wird durch einen Vorversuch ermittelt, ebenso wird der Goldgehalt genau festgestellt, indem man zur Erlangung von Durchschnittsmustern jeden Bottichs von jedem in denselben gestürzten Wagen Erz eine Probe zieht.

Nach der Neutralisation beginnt das Auslaugen mit der starken Kaliumcyanidlösung, welche 0,05—0,8% Cyanid enthält. Auf einem 135 t fassenden Bottich kommen 70 t starker Lösung. In Zeitintervallen von 3 bis 5 Stunden werden auf die tailings 5 t Lösung gepumpt. Auf die starke Lauge folgen im ganzen 21 t schwache Lösung mit 0,01% Cyankaliumgehalt, die vorzugsweise die starke und das meiste Gold enthaltende Lösung verdrängen soll. Schliesslich wird mit Wasser gewaschen, wobei die Menge des Waschwassers mehr als 7% der Erzmenge beträgt. In folgendem ist eine Betriebsübersicht über den Gang der Laugung wiedergegeben.

20. August 1894.

Von 3 h 15′ bis 6 h 20′ nachmittags wurden die Rückstände von der vorhergehenden Laugung ausgetragen und eine frische Post in den Laugbottich gegeben. Sodann wurde die alkalische Waschflüssigkeit auf die tailings gepumpt und zwar 10 t;

Um	8 h 10′	abends	wurde starke Cyankaliumlösung auf die tailings gegeben mit Hilfe der Pumpe und zwar . . . . . 5 t
„	10 h 45′	„	dito 5 „
„	3 h 30′	vorm.	„ 5 „

21. August 1894

„	9 h	vorm.	wurde starke Kaliumcyanidlösung auf das Lauggut gepumpt und zwar . . . . . 5 „
„	1 h	nachm.	dito 5 „
„	5 h 20′	„	„ 5 „
„	10 h 15′	abends	„ 5 „
„	3 h 40′	früh	„ 5 „

22. August 1894

„	9 h 15′	vorm.	wiederum starke Lauge . . . . . 5 „
„	1 h 30′	nachm.	„ „ „ . . . . . 5 „
„	6 h 30′	„	„ „ „ . . . . . 5 „
„	9 h 35′	abends	„ „ „ . . . . . 5 „
„	4 h	früh	„ „ „ . . . . . 5 „

23. August 1894

„	7 h 30′	vorm.	wird nochmals starke Lauge gegeben . . . . . 5 „
			Starke Lauge zusammen 70 t

Digitized by Google

Um	1 h 5′ nachm. folgt Aufgabe von schwacher Lauge und zwar . .	7	t
„	7 h 15′ „ „ „ „ „ „ „ „ . .	7	„
„	1 h 25′ früh „ „ „ „ „ „ „ . .	7	„
	Schwache Lauge zusammen	21	t

24. August 1894

„	7 h 30′ vorm. Wasser zum Waschen	6	t
„	1 h 50′ nachm. „ „ „	5	„
	Wasser zusammen	11	t

Nach möglichst vollständigem Abfliessen des Wassers wurden die Laugrückstände am 25. August abgetragen; die Laugdauer betrug also 5½ Tage, die Laugenmenge 101 t. Die ausgetragenen Laugrückstände enthalten 10 bis 15% Wasser, in welchem Cyankalium gelöst ist. Bei Anwendung der schwachen Lösung nach Siemens und Halske beträgt der dadurch bedingte Verlust an Cyankalium 12 g pro ton Lauggut (während derselbe beim Mc. Forrest-Prozess auf ca. 113 pro Tonne Lauggut steigt).

Nach dem Auslaugen enthält der Rückstand noch Gold und zwar ist der Gehalt daran in verschiedenen Höhen verschieden; bei der Probenahme muss man daher mit einer gewissen Sorgfalt verfahren, um ein Durchschnittsmuster zu erhalten; am besten ist es, wenn man von jedem Laugerückstände wegführenden Hunde eine Probe nimmt. In obigem Beispiele hielten die zur Laugerei kommenden tailings den einzelnen Proben nach 6 bis 8 dwts. (= 9,5 bis 12,49) Gold pro ton, die Laugerückstände 1,55 bis 3,1 g, so dass ein Ausbringen von 83 bis 75% erzielt worden war. Im monatlichen Durchschnitte stellt sich diese Ziffer etwas niedriger; so betrug im August 1894 das wirkliche Ausbringen 74,1%.

Das durch den elektrolytischen Prozess gewonnene Bleigold wird durch Cupellation gereinigt, eine Arbeit, welche die Rand Central Ore Reduction Co., die Besitzerin des Siemensschen Patentes, in Transvaal ausführt, ohne dafür etwas zu berechnen, indem sie sich an der fallenden Bleiglätte schadlos hält.

Der Cyanidverbrauch bei dem Siemensverfahren beträgt ¼ Pfund pro ton Erz, die Kosten des Prozesses belaufen sich für dieselbe Erzmenge auf durchschnittlich 2,50 bis 3,00 Mark, und zwar berechnen sich dieselben nach Siemens und Halske wie folgt[1]): Bei einer Anlage, welche 3000 t tailings mit ca. 8 g Goldgehalt per ton im Monate verarbeitete, wurde per ton tailings 0,11 kg Cyankalium ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie I, p. 532.

Digitized by Google

braucht. An Arbeitskraft kamen zur Verwendung zwei Aufseher und fünf schwarze Arbeiter; dann für die elektrolytische Goldfällung ca. 5 HP, für den Gesamtbetrieb 25 HP, einschliesslich elektrischer Beleuchtung und elektrischer Kraftübertragung zum Betriebe der Rührwerke etc. Die Kosten für die Behälter und die Fördervorrichtungen sind an verschiedenen Orten sehr verschieden; indessen lassen sich dieselben nach der Menge der verarbeiteten Erze oder tailings schätzen. Man kann annehmen, dass jeder Extraktionsbehälter die täglich zu verarbeitende Menge tailings enthalten muss und täglich einmal gefüllt und entleert wird, und dass drei bis sechs solche Behälter aufgestellt werden, je nach der Beschaffenheit der tailings und der Anzahl der Laugungen.

Bei dem elektrischen Teile kann man sich auf die zum Betriebe der Fällungsanlage nötigen Dynamomaschinen mit Zubehör beschränken; indessen ist es zweckmässig, elektrische Beleuchtung der ganzen Anlage und elektrische Kraftübertragung zum maschinellen Betriebe der Rührwerke und Pumpen hinzuzufügen.

Bei einer Anlage von 3000 t tailings monatlicher Verarbeitung sind die Kosten der elektrischen Einrichtung ohne Fracht, Zoll und Montage ungefähr die folgenden:

Elektrische Einrichtung zum Betriebe der Fällungsanlage	£ 250
„ Beleuchtung und Kraftübertragung	„ 750

Für Betriebskosten, Ausbringen und Rentabilität wird berechnet:

	per Monat	per ton (engl.) tailings
Aus- und Einfüllen der Bottiche (durch einen Unternehmer und dessen Arbeiter)	£ 125	10,0 d
Cyankalium	„ 75	6,0 „
Kalk	„ 15	1,2 „
Soda	„ 6	0,5 „
Bleiblech	„ 14	1,1 „
Eisenblech	„ 28	2,2 „
Weisse Arbeiter	„ 65	5,2 „
Eingeborene, Lohn und Nahrung	„ 20	1,9 „
Kohlen	„ 57	4,6 „
Magazine und Generalunkosten	„ 41	3,2 „
Zusammen	£ 450	35,9 d = 3sh.

Das Ausbringen betrug im Durchschnitt 70 %.

Die Rentabilität zeigt folgende Aufstellung: Der Goldgehalt der tailings betrug durchschnittlich 5 dwts. (= ca. 8 g) per ton; da das Ausbringen 70 % betrug, so wurden 525 oz (= ca. 16 kg) Rohgold gewonnen, dessen Wert (1 oz = £ 3,10) sich bezifferte auf:

Digitized by Google

£ 1847,10
davon ab die Betriebskosten „ 695

So bleibt per Monat ein Betrag von £ 1152,10

Von dieser Summe sind allerdings noch die Kosten der tailings und der Gehalt des Managers abzurechnen.

Die Ausdehnung des Siemens und Halske-Prozesses geht daraus hervor, dass nach demselben

1894: 7448 Unzen Gold
1895: 34882 „ „
1896: 46606 „ „

gewonnen wurden. Für die Jahre 1895 und 1894 zeigten die folgenden Zahlen die Betriebsübersicht deutlich:

Bezirk	Verarbeitete tons	Probierwert in Unzen in 1 ton	Ausbringen		Wert	
			Unzen	per ton	£	per ton
1895 Witwatersrandbezirk	193256	0,196	34882	0,180	118169	0.12.3
1894	30757	0,237	7448	0,242	28548	0.18.7
Also Vermehrung . . .	162499	—	27434	—	89621	—
Also Verminderung . .	—	0,041	—	0,062	—	0.6.4

Ueberblicken wir die Prozesse, in welchen überhaupt tailings verarbeitet wurden, so ergibt sich, dass 1895: 749325 Unzen Gold im Werte von 2282903 £ gewonnen wurden, d. h. 26,6 % des Gesamtausbringens; dagegen wurden 1894: 694625 Unzen Gold im Werte von £ 2091730 erzielt, was 27,3 % des Gesamtausbringens bedeutet. Der mittlere Probierwert pro ton war 1895: 0,254 Unzen im Werte von £ 1—1—2 und der Wert des Ausbringens pro ton betrug 14 sh. 3 d. oder 67,3 % des Probierwertes. 1894 war das Ausbringen pro ton nur 63,8 % des Probierwertes, so dass ein exakteres Arbeiten der Extraktion eingetreten sein muss.

Wie sich die Verarbeitung der tailings (Gesamtmenge) auf die einzelnen Bezirke verteilt, zeigt folgende Zusammenstellung:

Digitized by Google

Bezirk	Anzahl tons verarbeitet	Probierwert in Unzen per ton	Ausbringen		Wert	
			Unzen	per ton	£	per ton
Witwatersrandbezirk (Johannesburg, Boksburg, Krügersdorp, Florida, Doornkop)	2 863 868	0,240	623 480	0,218	1 926 849	0.13.6
Heidelbergbezirk . . .	50 656	0,471	22 227	0,439	64 499	1.5.6
Schoonspruitbezirk (Klerksdorp)	171 841	0,253	49 291	0,287	158 653	0.18.6
Malmanibezirk	3 248	0,196	462	0,142	1 848	0.11.5
De Kaapbezirk (Barberton und Kaapsche Hoop) .	63 180	0,601	25 277	0,400	76 191	1.4.1
Lydenburgbezirk . . .	56 449	0,399	28 588	0,506	54 863	0.19.5
In der Republik	3 209 242	0,254	749 325	0,233	2 282 903	0.14.3
Dagegen 1894	3 079 555	0,255	694 625	0,226	2 091 730	0.13.7
Also Vermehrung	129 687	—	54 700	0,007	191 173	0.0.8
Also Verminderung	—	0,001	—	—	—	—

Verarbeitung des Slimes.

Es wurde oben erwähnt, dass bei der Trennung der Amalgamationsrückstände in die verschiedenen Korngrössen etwa 40 % an feinstpulverigen, thonigen Slimes gewonnen werden; dieselben enthalten noch ca. 9 g Gold pro ton, doch fehlte bis in die neueste Zeit die Möglichkeit, dieses Material zu verarbeiten. Die Rand Central Ore Reduction Co. hat versucht, durch Abschlämmen in Spitzkästen noch eine weitere Sonderung der Slimes vorzunehmen, und es ist ihr in der That gelungen, die thonigen Massen abzuschlämmen und ein zwar sehr feines, aber doch auslaugbares Erzpulver zu erhalten. Aber die ganzen Anlagen und die nötigen Wassermengen sind sehr gross, und es dürfte gelegentlich nicht leicht sein, die letzteren zu beschaffen.

Es sind deshalb Versuche von besonderem Interesse, welche dahin abzielen, die Slimes in Filterpressen abzudrücken und so für die Laugerei zugänglich zu machen. Da die Versuche gute Resultate ergeben haben, so kann man auf ihre Uebertragung ins Grosse gespannt sein.

Das Alluvialgold.

hat für Südafrika fast gar keine Bedeutung und es geht die Menge produzierten Waschgoldes stetig zurück. Während dieselbe im Jahre

Digitized by Google

1894 z. B. 3666 Unzen im Werte von £ 12806 betrug, was 0,2 % des Gesamtausbringens bedeutet, ist sie 1895 auf 3127 Unzen im Werte von £ 10982 oder auf 0,12 % des Gesamtausbringens gesunken.

Statistischer Ueberblick.

Den alten Hauptproduktionsländern für Gold, den Vereinigten Staaten von Nordamerika und Australien reiht sich als drittes Südafrika würdig an die Seite, welches mit seiner Produktion im letzten Jahre bereits Australien eingeholt hat. Ständig hat sich Transvaals Goldausbringen vermehrt, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht:

Jahr	Ausbringen in Unzen	Wert £	Vermehrung gegen das Vorjahr
1884	2 918	10 096	—
1885	1 737	6 010	—
1886	10 032	34 710	8 295
1887	48 960	169 401	38 928
1888	279 600	967 416	230 640
1889	430 800	1 490 568	151 200
1890	540 360	1 869 645	109 560
1891	835 516	2 924 305	295 156
1892	1 289 498	4 541 071	453 982
1893	1 575 397	5 480 498	285 899
1894	2 239 865	7 667 152	664 468
1895	2 494 487	8 569 555	254 622
1896	—	8 603 821	—
	Zusammen Wert £	42 334 248	

Die Produktion hat sich trotz der schwierigen politischen Verhältnisse auch in den ersten Monaten des Jahres 1897 weiter gesteigert; denn es wurden in den ersten 3 Monaten

1897 gewonnen 652 899 Unzen, während in derselben Zeit
1896 „ 489 148 „ und
1995 „ 531 703 „ an Ausbringen erzielt

wurde. Die höchste je erhaltene Ausbeute, hat der März 1897 mit 232 067 Unzen davongetragen.

Die 2 494 487 Unzen Gold, welche im Jahre 1895 erzielt wurden, waren in folgenden Mengen nach den verschiedenen Prozessen gewonnen worden:

Digitized by Google

Ausbringen	Unzen	Wert in £	% des Gesamtausbringens
In den Pochwerken	1 636 135	5 891 672	68,8
Aus Concentrates .	105 900	383 998	4,48
„ Tailings . .	749 325	2 282 903	26,6
Alluvialgold . . .	3 127	10 982	0,12
Zusammen	2 494 487	8 569 555	100,00

Der Verlust an Gold in den Rückständen ist immer noch sehr gross. Das „South African Mining Journal" schätzt, dass durchschnittlich bei jeder ton, welche am Witwatersrande verpocht wird, Gold im Werte von 12 sh. auf die Abfallhalde wandert, was, auf die Jahresproduktion berechnet, 43 200 000 Mark ausmacht.

Die Gesamtkosten für Gewinnung und Verarbeitung einer ton Erz stellt sich im Randbezirke auf durchschnittlich 32 sh., obwohl bei einigen Minen die Gesamtbetriebskosten pro ton 25 sh. nicht übersteigen.

Der mittlere Goldgehalt der verarbeiteten Erze hat im Laufe der letzten Jahre langsam abgenommen, doch liegt das nicht daran, dass die Erze etwa in grösserer Tiefe an Goldgehalt nachlassen, sondern hat vielmehr seinen Grund in der Thatsache, dass infolge der nunmehr thätigen grossen Anzahl von Pochhämmern auch ärmere Erze in grossen Massen verpocht werden, um die Goldmühlen beständig in Thätigkeit erhalten zu können. Die tiefsten Aufschlüsse haben bis jetzt ergeben, dass grössere Schwankungen in Mächtigkeit und Goldgehalt nur lokal sind.

Die Ausfuhr an Rohgold aus Südafrika betrug 1895 (siehe S. 313): [1])

Die folgende Tabelle (s. S. 313) zeigt den Export von einheimischem Golde vom Witwatersrande durch Banken [1]) (The Standard Bank, Bank of Africa, National Bank, The African Banking Corporation, The Natal Bank, The Robinson South African Banking Co.) während der folgenden Monate des Jahres 1895.

Die folgenden acht Tabellen geben eine vollständige und klare Uebersicht über alle die Goldindustrie der südafrikanischen Republik betreffenden Einzelheiten für das Jahr 1896. Dieselben ent-

[1]) Witwatersrand Chamber of Mines. South African Republic. VII. Annual Report for the year ending 31th Dec. 1895. Johannesburg 1896.

Digitized by Google

stammen amtlichen Quellen, dürfen also auf Zuverlässigkeit Anspruch machen.

Monat	Kapkolonie		Natal		Summe	
	Unzen	£	Unzen	£	Unzen	£
Januar	195 781	672 964	4 454	15 588	200 235	688 552
Februar . . .	176 147	605 089	5 480	19 184	181 627	624 273
März	159 843	543 173	5 682	19 887	165 525	563 060
April	159 614	546 830	2 842	9 946	162 456	556 776
Mai	198 460	678 007	6 197	21 691	204 657	699 698
Juni	185 928	640 297	5 439	19 036	191 367	659 333
Juli	196 586	679 749	5 317	18 608	201 903	698 357
August	233 670	806 342	6 937	24 281	240 607	830 623
September . .	199 989	687 026	3 880	13 579	203 869	700 605
Oktober . . .	218 024	757 114	5 469	19 142	223 493	776 256
November . . .	193 659	669 579	3 880	13 575	197 539	683 154
Dezember . . .	200 199	689 467	2 602	9 106	202 801	698 573
Zusammen	2 317 900	7 975 637	58 179	203 623	2 376 079	8 179 260
Dagegen 1892	1 164 940	4 095 512	95 176	333 117	1 260 116	4 428 629
„ 1891	790 422	2 781 576	34 255	119 894	824 677	2 901 470

Die Zahlenbelege sprechen eine überzeugende Sprache. Unausgesetzt steigt die Produktion an Gold, immer gewaltiger werden die Flächen, welche sachgemäss abgebaut werden. Und dennoch mehren sich die Stimmen, welche dem Goldbergbau in Transvaal eine schlechte Prognose stellen, welche behaupten, dass er schon heute nicht gewinnbringend sei. Es kann nicht geleugnet werden, dass die Verhältnisse am „Rand" zur Zeit wenig günstig liegen; zahlen doch von den vielen Randminen nur 21 Dividenden! Die Gründe für diese auffälligen Thatsachen sind eigentümlich genug. Die meisten der Minen sind der-

Monat	Unzen	Wert in £
Januar	167 962,30	584 872
Februar	163 298,54	577 223
März	151 062,86	533 907
April	172 510,16	598 023
Mai	162 527,75	567 382
Juni	185 697,64	658 635
Juli	229 999,99	803 051
August	185 806,53	668 698
September . . .	213 994,80	734 931
Oktober	171 673,05	600 825
November . . .	185 313,08	648 261
Dezember . . .	212 334,40	732 550
Zusammen	2 204 181,10	7 708 356

Digitized by Google

art überkapitalisiert, dass sie notgedrungen nur eine sehr kleine Verzinsung bringen können. Vergleicht man die angeführten Zahlen über die Vermehrung der Pochstempel und sonstigen maschinellen Einrichtungen in den letzten Jahren, so muss man überrascht von deren Grösse sein. Wäre dieselbe einem vorhandenen Bedürfnisse entsprungen, so würde sie freilich nur ein hocherfreuliches Zeichen eines ausserordentlichen industriellen Aufschwunges sein. Leider ist das aber nicht der Fall. Massenweise liegen die Maschinen unbenutzt herum; sie hatten vorläufig das Ihrige gethan, nachdem sie ihren Abnehmern zu den festgesetzten Provisionen verholfen hatten. Diese egoistische Misswirtschaft findet ihren weiteren Ausdruck in den unverhältnismässig hohen Gehältern der Managers, die oft 9000 bis 10 000 £ erhalten, und der übrigen Beamten und in den hohen Löhnen der weissen Arbeiter. Oben angeführte Zahlen beweisen, dass letztere in immer verstärktem Masse zur Goldminenarbeit herangezogen werden. Das geschieht wiederum nicht, weil nicht genügend Kaffern zu beschaffen sind, die gern für viel billigeres Geld arbeiten würden, sondern meist, weil die Beamten bei eintretender Reduktion der Arbeiterlöhne auch eine Schmälerung ihrer Bezüge befürchten. Das ist ein zwar trauriges, aber zutreffendes Bild von der augenblicklichen schwierigen Lage der südafrikanischen Goldindustrie, die allerdings am schwersten zu leiden hat unter den von „freundnachbarlicher" Seite heraufbeschworenen äusseren und inneren politischen Wirren. Die Industrie selbst ist lebensfähig und lebenskräftig, aber sie bedarf wie überall zu einer gesunden Entwickelung des Friedens und vernünftiger Grundsätze als Basis für ihr Gedeihen.

Benützte Litteratur.

Bericht des Staatsmineningenieurs der südafrikanischen Republik über das Jahr 1895 und 1896.

Rapports commerciaux des agents diplomatiques et consulaires de France publiés par le Ministère des affaires étrangères et le Ministère de Commerce, de l'industrie et des Télégraphes 1895.

Witwatersrand Chamber of Mines. South African Republ. VII. Annual Report for the year ending 31th December 1895. Johannesburg 1896.

Staats-Almanak voor de Zuid-Afrikaansche Republik. Johannesburg 1897.

Schmeisser, Ueber Vorkommen und Gewinnung der nutzbaren Mineralien in der südafrikanischen Republik (Transvaal) unter besonderer Berücksichtigung des Goldbergbaus. Bericht über eine im Auftrage des königl. preussischen Herrn Ministers für Handel und Gewerbe nach Südafrika unternommenen Reise. Berlin 1894.

Schmeisser, Der Goldbergbau in der südafrikanischen Republik Trans-

Digitized by Google

vaal und seine Bedeutung für die deutsche Maschinenindustrie. Zeitschr. des Vereins deutsch. Ingen. Februar 1894.

G. A. F. Molengraaff, Beitrag zur Geologie der Umgegend der Goldfelder auf dem Hoogeveld in der südafrikanischen Republik. N. Jahrbuch f. Mineral., Geolog. u. Paläontolog. IX. Beilage-Band 1894/95.

Andréoli, Les progrès de l'électrodéposition de l'or au Transvaal. L'Electricien 10, p. 345.

De la Bathie, Traitement des résidues des moulins à or par le cyanure de potassium au Witwatersrand. Gén. civil. 26, p. 225.

Brand, Cyanidlaugung von Golderzen. Chem. Industrie 18, p. 89.

Kroupa, Die Anlagen für den Cyanidprozess in Worcester (Transvaal). Modifikation von Siemens u. Halske. O. Z. Berg. Hütt. 43, p. 583.

Leo, Mc. Arthur Forrests Cyanidmethode zur Goldextraktion. Dinglers pol. Journ. 297 p. 87.

Leproux, L'extraction de l'or par le cyanure de potassium d'après un ouvrage récent. Bull. de la Soc. d'encouragement pour l'industrie nationale 10, p. 170.

Wilde, Note sur un nouveau procédé pour l'extraction de l'or des tailings, schlamms et concentrés. Rev. univ. des mines 32, p. 1.

Brand, Neuere Verfahren der Goldgewinnung. Berg. Hüttenm. Zeitschrift 53, p. 73.

Butters u. Clennell, Procédé d'extraction de l'or par le cyanure de potassium. Mon. scientif. 8, p. 55.

Dieselben, Etude chimique du procédé au cyanure de potassium pour l'extraction de l'or. Mon. scientif. 7, p. 87.

Butters, The cyanide process in South Africa. Eng. min. 54, p. 341.

Butters, The chemistry of the cyanide process. Eng. min. 54, p. 391.

Butters, Experiments with the cyanide process. Eng. min. 54, p. 606.

Feldtmann, The cyanide process in the Transvaal mines. Eng. Min. J. 58, p. 102.

Mc. Arthur Forrest-Prozess. Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen. 38, p. 47.

Mosenthal, The treatment of gold ore at the Witwatersrand (Transvaal) gold fields. J. Chem. Soc. 13, p. 326.

Virgoe, The cyanide process. Eng. and Min. J. 57, p. 533.

Precipitating of gold from cyanide solutions by aluminium. Ind. and iron 17, p. 322.

The cyanide process for gold. Americ. Scientif. Suppl. 33, p. 13580.

The cyanide process for working gold and silver ores without amalgamation. Scient. Americ. Suppl. 34, p. 13835.

De Lannay, Die Goldminen von Transvaal. Ann. d. mines 19, p. 102.

Le procédé Mc. Arthur Forrest pour l'extraction de l'or. Mon. scientif. 5, p. 262.

Young and Smith, The cyanide process for the extraction of gold from low grade gold ores. J. Chem. Soc. 10, p. 93.

The Mc. Arthur Forrestprocess for the treatment of refractory gold ores. Scient. Amer. Suppl. 29, p. 11825.

Bodländer, Chemie des Cyanidverfahrens. Z. f. angew. Ch. 1896, p. 583.

Göpner, Ueber den jetzigen Stand der Goldgewinnung in Transvaal. Z. f. angew. Ch. 1896, p. 248.

Lövy, Goldextraktion mit Cyankalium. Chem. Ztg. 20, p. 479.

Digitized by Google

Statistik über einige Berufsarten und Professionen auf den Goldminen in der südafrikanischen Republik, mit den verschiedenen Gehältern und Löhnen während des Monats Dezember 1896.

Beruf oder Profession	Witwatersrand		Heidelberg		Schoonspruit		De Kaap		Zoutpansberg		Pelgrimsrust		Diverses	
	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £	An-zahl	Lohn £
Betriebsführer (Manager) .	117	12 750	12	981	14	1 252	24	1 709	4	225	10	880	3	183
Obersteiger	106	4 711	8	315	7	268	17	510	4	115	16	450	2	60
Aufseher der Batterie . .	50	2 152	2	80	2	85	6	175	—	—	4	112	3	95
Andere Aufseher	230	5 468	12	288	17	378	11	245	—	—	2	45	1	10
Maschinisten	112	4 526	10	378	10	375	4	110	2	65	—	—	1	25
Markscheider	66	1 983	3	105	8	241	3	90	—	—	6	184	1	30
Zeichner	31	920	—	—	2	55	—	—	—	—	2	60	—	—
Elektriker	104	2 808	3	78	5	132	15	338	—	—	1	30	3	72
Sekretäre	107	3 854	12	363	13	350	14	356	1	25	5	153	2	55
Minenklerks	199	4 509	8	170	9	186	6	135	—	—	7	165	2	40
Compagnieführer	178	5 003	8	243	15	436	15	353	—	—	48	1 144	—	—
Bergleute und Schlepper .	1584	35 381	60	1 417	93	2 391	89	1 868	3	65	17	374	5	110
Arbeiter an Bohrmaschinen	1152	31 603	4	105	65	1 831	1	25	—	—	3	90	—	—
Anschläger	221	4 060	10	184	6	107	1	21	—	—	—	—	—	—
Maschinenführer	799	20 120	43	1 074	38	971	19	435	4	90	—	—	—	—
Putzleute an Maschinen .	17	319	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pumpenleute	117	2 975	5	125	3	62	2	40	—	—	—	—	1	20
Heizer	128	2 407	4	76	4	100	4	72	—	—	—	—	—	—
Zimmerleute	946	24 549	72	1 795	36	944	17	406	—	—	7	180	4	100
Schmiede	604	16 295	21	571	31	798	20	423	—	—	4	94	3	75
Sonstige Handwerker . .	1135	30 199	35	899	52	1 415	39	875	1	40	24	635	3	75
Anstreicher	90	1 967	2	37	2	46	—	—	—	—	—	—	—	—
Maurer	247	6 560	5	127	12	305	1	20	—	—	—	—	—	—
Tagelöhner	224	4 163	10	178	10	139	6	110	—	—	2	44	2	38
Probierer	78	2 262	3	80	5	140	7	155	—	—	3	68	—	—
Arbeiter b. Amalgamieren .	271	6 038	6	141	6	153	14	320	—	—	—	—	5	101
„ „ Cyanidieren . .	230	5 379	5	97	11	287	15	329	2	40	4	100	—	—
„ „ Konzentrieren .	27	594	—	—	—	—	3	60	—	—	—	—	—	—
„ „ Frue Vanners .	35	681	—	—	—	—	3	60	—	—	—	—	—	—
Schmelzer	19	529	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Diverse Arbeiter	395	8 228	18	311	27	552	1	20	—	—	3	80	1	35
Total	9619	252 993	381	10 218	503	13 999	357	9 260	21	665	168	4 888	42	1 124

Digitized by Google

Statistik der Ausgaben der Goldminen und metallurgischen Anlagen über das Jahr 1896.

Gegenstand	Witwatersrand	Heidelberg	Schoonspruit	De Kaap	Zoutpansberg	Pelgrimsrust	Diverses	Total
	£	£	£	£	£	£	£	£
Fleisch	58 946	2 201	3 613	4 007	470	4 603	570	74 410
Mais, Kafferkorn	368 009	25 349	24 262	24 863	3 640	19 665	2 951	468 739
Hafer	29 961	1 992	2 840	676	203	1 416	121	37 209
Kleie, Stroh	13 488	410	765	78	26	20	26	14 813
Kerzen	96 351	6 244	5 292	2 614	387	2 726	241	113 855
Petroleum	13 893	718	700	289	147	96	25	15 868
Dynamit	155 485	7 114	11 527	10 473	1 056	4 087	1 078	190 820
Sprenggelatine	588 449	18 614	24 901	5 433	—	—	—	637 397
Andere Explosivstoffe	13 624	—	—	8	—	10	—	13 642
Steinkohle	824 686	25 873	58 642	8 873	54	480	146	918 754
Zement	43 736	3 054	2 127	1 530	2	15	165	50 629
Löhne an Weisse	2 607 304	102 343	147 637	104 328	12 848	47 755	6 854	3 029 069
„ „ Farbige	2 125 060	81 035	135 024	63 849	7 029	34 488	4 668	2 451 153
Schmiere	94 860	2 780	4 641	1 342	276	391	123	104 413
Farbe, Teer	8 025	942	355	202	17	45	5	9 591
Lunte, Zündhütchen	51 009	2 496	2 907	1 823	134	871	103	59 343
Riemen etc.	22 420	684	450	609	6	308	59	24 536
Rundholz	127 137	11 725	2 225	1 723	534	8 861	—	152 205
Gesägtes Holz	216 868	7 688	10 209	3 916	179	150	74	239 084
Stab- und Flacheisen, Wellblech, Draht	93 106	4 932	5 077	2 878	145	284	146	106 568
„ „ „ „ Stahl	85 639	2 586	4 526	1 563	153	539	176	95 182
Pochstempelschuhe und Pochstempel	43 943	412	960	823	176	1 477	140	47 931
Geräte, Schrauben, Nägel	57 983	1 414	2 629	1 319	245	2 673	105	66 368
Cyanid	166 900	3 396	10 812	5 947	977	9 655	8	197 695
Quecksilber, Zink etc.	20 847	933	460	685	166	548	18	23 657
Andere Chemikalien	26 085	595	699	937	28	233	5	28 582
Diverses	521 143	8 063	22 165	10 800	1 784	5 202	251	569 408
Insgesamt	8 474 957	323 593	485 445	261 588	30 682	146 598	18 058	9 740 921
1895	7 029 662	167 008	421 926	183 764	52 251	—	—	7 986 908

Digitized by Google

Statistik über Maschinerie, in Gebrauch auf den Goldminenfelder

Minenfelder	Motoren und Beleuchtung (siehe Spezif. I)							Bergwerksmaschinerie (siehe Spezif. II)						
	Dampfkessel	Motoren			Elektrische Beleuchtung		Geschätzter Wert £	Fördermaschinen	Pumpen	Ventilatoren	Luftkompressoren	Bohrmaschinen	Diamantbohrmaschinen	Geschätzter Wert £
		Dampfmaschinen	Turbinen und Wasserräder	Gesamte indizierte P.K. (I.P.K.)	Lampen	Gesamte Kerzenstärke								
Witwatersrand . . .	1101	1060	—	113 663	23 319	586 778	1 721 583	318	652	110	73	1 015	15	428 64
Heidelberg .	85	105	—	5 004	518	9 970	85 039	32	42	3	5	44	14	27 16
Schoonspruit.	87	115	—	9 793	1 258	56 342	113 508	22	43	11	4	66	8	32 97
De Kaap, inkl. Swazieland .	33	29	44	3 774	288	4 856	67 498	14	9	3	7	4	2	17 23
Zoutpansberg	16	15	—	582	—	—	12 634	10	8	3	—	—	—	4 84
Pelgrimsrust, inkl. Carolina . . .	2	2	16	555	105	14 032	9 093	9	—	9	1	3	1	4 73
Malmanie, Pretoria . .	6	4	—	178	—	—	1 825	1	3	—	—	—	—	15
Total	1330	1330	60	133 549	25 488	671 978	2 011 180	406	757	139	90	1 132	40	515 79

Spezifikation I der Maschinen, welche auf den Goldminenfeldern de

Minenfelder	Dampfkessel					Dampf-							
						Förderung		Pumpen		Pochen und Mahlen		Luftkompressoren	
	Anzahl	In Betrieb	Nicht in Betrieb	Heizfläche Quadratmeter	Geschätzter Wert £	Anzahl	Gesamte I.P.K.	Anzahl	Gesamte I.P.K.	Anzahl	Gesamte I.P.K.	Anzahl	Gesamte I.P.K.
Witwatersrand . .	1101	802	299	75 227	632 804	354	33 674	194	11 963	120	22 363	105	22 2
Heidelberg . . .	85	59	26	3 709	26 896	45	2 683	34	812	4	520	5	5
Schoonspruit(Klerksdorp)	87	40	47	3 474	38 605	28	1 983	13	426	40	1 902	6	1 04
De Kaap, inkl. Swazieland	33	17	16	336	4 205	9	531	4	102	6	222	3	1
Zoutpansberg . . .	16	10	6	293	3 875	6	234	3	78	5	252	—	—
Pelgrimsrust, inkl. Carolina	2	1	1	8	120	—	—	—	—	1	48	—	—
Malmanie, Pretoria .	6	2	4	154	1050	—	—	—	—	4	178	—	—
Total	1330	931	399	83 201	707 555	442	39 105	248	13 381	180	25 485	119	23 9

Digitized by Google

der südafrikanischen Republik während des Jahres 1896.

Transport (siehe Spezif. II)				Werkstätten (siehe II)	Aufbereitungs- und Hüttenmaschinen (siehe Spezif. III)												Totaler geschätzter Wert
Länge in Meter					Brechen		Mahlen			Chlorination			Cyanidierung				
											Fässer		Fässer				
Personenbahnen	Seilbahnen	Elevatoren, Schöpfräder etc.	Geschätzter Wert £	Geschätzter Wert £	Pochstempel	Steinbrecher	Mühlen	Pfannen	Diverse Concentratoren	Reverberierofen	Anzahl	Gesamte Kapazität per 24 St.	Anzahl	Gesamte Kapazität Tonnen per 24 Stunden	Röst-, Schmelz- und Probierofen	Geschätzter Wert £	£
260	—	73	226 476	140 904	4 291	153	9	41	551	20	55	781	857	21 522	252	1 847 767	4 365 374
92	—	—	4 246	4 115	90	4	—	3	5	—	—	—	22	270	6	20 095	140 660
435	—	12	14 049	4 816	340	18	6	4	—	—	5	40	71	750	12	103 307	268 658
216	12115	2	71 387	1 518	561	36	16	15	69	—	—	—	90	667	17	129 046	286 687
695	—	—	963	770	45	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	7 530	26 737
479	655	—	12 498	1 370	150	7	5	10	15	—	—	—	63	400	14	42 081	69 822
-	—	1	30	15	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 050	3 070
477	12770	88	329 649	153 508	5 502	220	37	73	640	20	60	821	1 103	23 609	301	2 150 876	5 161 008

afrikanischen Republik während des Jahres 1896 in Gebrauch waren.

maschinen						Elektrische Beleuchtung		Geschätzter Wert £	Turbinen und Wasserräder		
leuchtung	Kraftübertragung		Diverse Anwendungen		Totale indizierte Pferdekräfte	Anzahl Lampen	Gesamte Kerzenstärke		Anzahl	Gesamte I.P.K.	Geschätzter Wert £
Gesamte I.P.K.	Anzahl	Gesamte I.P.K.	Anzahl	Gesamte I.P.K.							
5 854	59	3 662	116	13 927	113 663	23 319	586 778	1 088 779	—	—	—
123	1	100	12	244	5 004	518	9 970	58 143	—	—	—
201	5	525	19	3 712	9 793	1 258	56 342	74 903	—	—	—
—	—	—	7	294	1 329	288	4 856	52 499	44	2 445	10 794
18	—	—	—	—	582	—	—	8 759	—	—	—
—	—	—	1	30	78	105	14 032	4 920	16	477	4 053
—	—	—	—	—	178	—	—	775	—	—	—
6 196	65	4 287	155	18 207	130 627	25 488	671 978	1 288 778	60	2 922	14 847

Digitized by Google

Spezifikation II der Maschinen, die auf den Goldminenfeldern

Minenfelder	Bergwerksmaschinerie																				Tra
	Dampf-Fördermaschinen		Andere Fördermaschin.		Pumpen				Luftkompressoren	Bohrmaschinen	Haspel etc.	Ventilatoren.	Capolas	Diamantbohrmaschinen	Geschätzter Wert £						Lä M
	Einfachwirkend	Doppeltwirkend	Luft-	Elektrische	Cornish- u. dgl.	Dampf-	Elektrische	Pneumatische													Per Lokomotive
Witwatersrand . .	60	192	52	13	168	384	100	—	73	1015	1	98	12	15	428	644	6	86			
Heidelberg . . .	5	26	—	—	10	31	1	—	5	44	1	2	1	14	27	165	—				
Schoonspruit (Klerksdorp) . .	4	6	—	3	13	25	5	—	4	66	9	8	3	8	32	978	—				
De Kaap, inkl. Swazieland	3	4	—	1	3	2	2	2	7	4	6	2	1	2	17	238	8	33			
Zoutpansberg . . .	1	4	—	—	2	6	—	—	—	—	5	3	—	—	4	840	—				
Pelgrimsrust, inkl. Carolina	—	—	—	1	—	—	—	—	1	3	8	9	—	1	4	780	—				
Malmanie, Pretoria	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	1	—	—	—		150	—				
Total	73	232	52	18	198	449	108	2	90	1132	31	122	17	40	515	795	15	23			

Spezifikation III der Aufbereitungs- und Hüttenmaschinen, die während des

| Minenfelder | Brechen | | | | Mahlen | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

...nischen Republik während des Jahres 1896 in Gebrauch waren.

Transport										Werkstätten											
Länge in Meter																					
	Durch natürl. Neigung	Maschinell durch Seil	Luftseilbahn	Lokomotiven	Elevatoren	Tailingräder	Tailingpumpen	Dampfkrahnen	Geschätzter Wert £	Bohrerschleifmaschinen	Bandsägen	Kreissägen	Walzmaschinen	Schab-, Hobelräsmaschinen	Holzdrehbänke	Metalldrehbänke	Bohrmaschinen	Punzmaschinen	Schraubenschneidemaschinen	Dampf- und Lufthämmer	Geschätzter Wert £
79	4 585	39 094	—	4	15	35	15	8	226 476	34	33	110	8	169	29	156	144	63	70	55	140 904
13	2 581	328	—	—	—	—	—	—	4 246	—	4	6	1	4	1	7	8	5	8	2	4 115
35	200	3 240	—	—	10	—	2	—	14 049	—	3	8	—	5	1	8	9	5	6	2	4 816
35	2 890	1 300	12 115	—	—	—	2	—	71 387	—	—	8	—	—	1	10	5	1	—	—	1 518
19	510	—	—	—	—	—	—	—	963	—	—	6	—	—	—	2	1	—	—	—	770
11	5 964	920	655	—	—	—	—	—	12 498	—	—	4	1	—	—	6	5	4	—	—	1 370
	—	—	—	—	—	—	1	—	30	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	15
32	16 730	44 882	12 770	4	25	35	20	8	329 649	34	40	143	10	178	32	189	172	78	84	59	153 508

...auf den Goldminenfeldern der südafrikanischen Republik in Gebrauch waren.

...zentrieren				Chlorination				Cyanidierung				Schmelzen			
	Spitzkasten	Drehtiebe	Schüttelsiebe	Reverberieröfen	Fässer: Anzahl	Fässer: Durchschn. Anzahl Tonnen per Fass	Fässer: Totale Kapazität in Tonnen per 24 Stund.	Zentrifugalpumpen	Fässer: Anzahl	Fässer: Durchschn. Anzahl Tonnen per Fass	Fässer: Totale Kapazität in Tonnen per 24 Stund.	Rostöfen	Schmelzöfen	Probieröfen etc.	Geschätzter Wert £
6	49	2	4	20	55	131,4	781	16	857	182,5	21 522	72	149	31	1 847 767
	—	—	—	—	—	—	—	—	22	120	270	2	2	2	20 095
	—	—	—	—	5	50	40	—	71	153,7	750	3	9	—	103 307
4	7	10	—	—	—	—	—	1	90	48,9	667	7	10	—	129 046
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7 530
2	3	—	—	—	—	—	—	—	63	54,8	400	5	7	2	42 081
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 050
2	59	5	4	20	60	124,6	821	17	1103	161,2	23 609	89	177	35	2 150 876

Digitized by Google

Statistik der Goldproduktion und des Betriebes der Goldminen von der südafrikanischen Republik im Jahre 1896.

Minenfelder	Meter ausgearbeitet		Anzahl Tonnen behandelt								
			Erz					Tailings	Concentrates		
			Gefördert	Amalgamation		Trocken Prozess	Total gepocht und gemahlen	Bearbeitet	Produziert	Verschifft	Bearbeitet
	Getrieben	Gesunken		Gepocht und gemahlen	Per Pochstempel in 24 Stunden	Gemahlen					
1. Witwatersrandfeld . .	119482	44379	4408214	3980652	4,892	15271	3995923	2845936	40401	—	33150
2. Heidelbergfeld	4348	5098	42090	41438	3,235	—	41438	28920	—	—	—
3. Schoonspruitfeld . . .	8279	5375	153563	95067	3,532	8513	103580	78849	—	—	—
4. De Kaapfeld .	7708	2186	117150	73834	2,189	11802	85636	54022	1181	941	700
5. Zoutpansbergfeld . .	1158	283	8187	11432	3,014	—	11432	11624	—	—	—
6. Pelgrimsrustfeld	23062	502	72788	44857	3,419	18593	63450	30925	—	—	—
7. Diverses . .	903	112	6041	2909	3,15	—	2909	—	—	—	—
8. Total . . .	164940	57935	4809033	4250189	4,260	54179	4304368	3050276	41582	941	33850
9. 1895	133417	48228	4377142	—	4,009	—	3903333	3209242	41626	361	34378
10. 1894 . . .	102607	28431	3489015	—	3,627	—	3269462	3079555	27513	702	24423

Minenfelder	Anzahl Personen in Arbeit bei der Minenindustrie								Wert des gewonnenen Goldes aus der Bearbeitung von Reefs					Wert des gewonnenen Alluvialgoldes in £	Grosstotal von Reefbearbeitung und von Alluvium
	Reefminen		Pochwerke u. metallurg. Anlagen		Alluviale Felder		Total		Von Pochwerken und Mühlen		Von chemischer Bearbeitung	Total	Shillings per ton. Im Verhältnis zu der Totalanzahl t Erz gepocht u. gemahlen		
	Weisse	Farbige	Weisse	Farbige	Weisse	Farbige	Weisse	Farbige	£	Shillings per ton	£	£			£
1.	6946	48544	1145	5366	—	—	8091	53910	5346527	26,86	2435318	7781845	38,95	—	7781845
2.	344	2101	13	106	—	—	357	2207	51577	24,89	37727	89304	43,10	—	89304
3.	404	2812	29	224	—	—	433	3036	44172	9,29	80937	125109	24,16	—	125109
4.	188	2043	118	634	7	15	313	2692	318207	86,20	120799	439006	102,53	679	439685
5.	10	159	7	48	—	—	17	207	10195	17,84	5612	15807	27,65	—	15807
6.	105	1540	46	288	2	14	153	1842	82521	36,79	63121	145642	45,91	3136	148778
7.	9	114	2	4	—	—	11	118	3293	22,64	—	3293	22,64	—	3293
8.	8006	57313	1360	6670	9	29	9375	64012	5856492	27,56	2743514	8600006	39,96	3815	8603821
9.	6116	47240	1381	6748	26	139	7523	54127	5891672	30,19	2666901	8558573	—	10982	8569555
10.	4357	35535	1258	6774	37	195	5652	42504	5243707	—	—	7654346	—	12806	7667152

Digitized by Google

Spezifikation der chemischen Bearbeitung.

Minenfelder	Cyanidprozess											
	Cyanidzinkprozess											
	Tailings				Concentrates				Trocken gemahl. Erz			
	Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert: Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes £	Wert des gewonnenen Goldes Shillings per t	Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert: Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes £	Wert des gewonnenen Goldes Shillings per t	Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes £	Wert des gewonnenen Goldes Shillings per t
1. Witwatersrandfeld	2511271	20,86	1791578	14,27	18848	103,22	105821	112,29	15271	—	16667	21,83
2. Heidelbergfeld	28920	37,57	37727	26,09	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Schoonspruitfeld	78849	22,51	73329	18,60	—	—	—	—	8513	—	6768	15,90
4. De Kaapfeld	54022	49,54	77018	28,51	—	—	—	—	11802	—	17498	29,65
5. Zoutpansbergfeld	11624	20,75	5612	9,66	—	—	—	—	—	—	—	—
6. Pelgrimsrustfeld	30925	36,92	35725	23,10	—	—	—	—	18593	—	27396	29,47
7. Total	2715611	21,84	2020989	14,88	18848	130,22	105821	112,29	54179	—	68329	25,22
8. 1895	3015986	21,88	2164734	14,36	19558	130,17	114614	117,20	[1]	—	—	—
9. 1894	3048798	—	2063182	—	11341	—	86517	—		—	—	—

Minenfelder	Cyanidprozess					Chlorinationsprozess				Andere Prozesse			
	Siemens u. Halskeprozess					Concentrates				Concentrates			
	Tailings				Cyanidgold total £	Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert: Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes		Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert: Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes	
	Anzahl Tonnen bearbeitet	Assaywert: Shillings per ton	Wert des gewonnenen Goldes £	Wert des gewonnenen Goldes Shillings per t				£	Shillings per ton			£	Shillings per ton
1.	334665	19,74	220416	13,17	2134482	14302	416,73	266656	372,89	—	—	—	—
2.	—	—	—	—	37727	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	80097	—	—	—	—	—	—	—	—
4.	—	—	—	—	94516	—	—	—	—	700[2]	—	25164	718,97
5.	—	—	—	—	5612	—	—	—	—	—	—	—	—
6.	—	—	—	—	63121	—	—	—	—	—	—	—	—
7.	334665	19,74	220416	13,17	2415555	14302	416,73	266656	372,89	700	—	25164	718,97
8.	193256	16,62	118169	12,23	2397517	14820	399,41	263157	355,14	—	—	—	—
9.	30757	—	28548	—	—	13060	—	232125	—	—	—	—	—

[1]) Die Produktion aus trocken gemahlenem Erz war in 1895 unter anderen Rubriken einbegriffen. [2]) Bearbeitet in England.

Digitized by Google

namentlich deren Umsetzungen nicht mehr als ein Gebiet von solcher Verworrenheit darstellt, wie es bisher den Anschein hatte. Das einzige noch zu wenig bekannte Moment, die Art und Intensität der konstitutiven Einflüsse, ist einer experimentellen Erforschung zugänglich.

Der vorliegende Versuch, die Tautomerie in dem engen Rahmen eines „Vortrages" zu behandeln, wird manche Lücke aufweisen und an einer gewissen Einseitigkeit leiden. Das erste möge man mit dem ungeheueren Umfang des Gebietes und der grossen Zerstreuung der Thatsachen in der Litteratur entschuldigen, das zweite wird begreiflich sein, da ich selbst auf einem besonderen Gebiete der Tautomerie mitgearbeitet habe, wodurch es mir näher liegt als andere. Sollte die Lektüre trotzdem einige Anregung bringen, so wird der Zweck erreicht sein.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterricht.

Von **Dr. G. Bodländer.**

Zwei Bände.

I. Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. 12 Mark.

Bei der Abfassung des vorliegenden Lehrbuchs ist es das Betreben des Verf. gewesen, die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte auf dem Gebiet der physikalischen Chemie dem chemischen Unterricht in weitem Umfang nutzbar zu machen. Man findet daher Kapitel, die in den gewöhnlichen Lehrbüchern fehlen, z. B. über den osmotischen Druck, Dissociationstheorie, Thermochemie etc. Zuerst kommt eine Einführung in die Chemie, in der einige typische Elemente und Verbindungen besprochen werden. Erst nachdem der Lernende mit dem Wesen chemischer Vorgänge vertraut geworden ist, werden in einer dem induktiven Charakter der Wissenschaft möglichst entsprechenden Weise aus den Einzelbeobachtungen die Grundgesetze der Chemie abgeleitet. Im speciellen Teile werden die einzelnen Elemente mit ihren Eigenschaften und Verbindungen behandelt, wobei an geeigneten Orten theoretische Betrachtungen mit eingeflochten werden.

Nach der Meinung des Ref. muss das Buch freudig begrüsst werden, da es eins der wenigen ist, welches die grossartige durch van't Hoff, Arrhenius, Ostwald, Nernst u. a. hervorgerufene Umwälzung unserer theoretischen Ansichten berücksichtigt und dem Lehrplan der anorganischen Chemie einfügt. **Annalen der Physik und Chemie 1896. Heft 8.**

Das Werk soll dem Chemiker für die erste Orientirung ein Handbuch der reinen und angewandten Chemie sein, dem Lernenden ein Bild der gesammten anorganischen Chemie entwerfen. Diese Aufgabe hat dasselbe in zweckentsprechender Weise gelöst. Das Buch wird dem Studirenden ein geeigneter Wegweiser auf diesem Gebiete der Wissenschaft sein. **Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen- Wesen im Preussischen Staate. Heft 4. Band 44.**

Das Werk nimmt ohne Zweifel einen hervorragenden Platz unter den modernen Lehrbüchern ein; besonders hervorzuheben ist an demselben die instruktive Art und Weise, in welche der Studirende in die Chemie eingeführt wird. Der Verfasser hat es meisterhaft verstanden, durch einfache und klare Ausdrucksweise und Anführung richtig gewählter Beispiele selbst schwierigere Kapitel leicht verständlich zu machen. **Elektro-chemische Zeitschrift 1896. Nr. 6.**

Einführung

in das

Studium der Bacteriologie

und Anleitung

zu bacteriologischen Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker.

Von **Docent Dr. A. Stavenhagen.**

Mit 83 Abbildungen. 8. 1895. geh. M. 4.—

Der Verfasser theilt sein Buch in einen allgemeinen und einen angewandten Theil ein. Im ersten Theil wird eine kurze Einführung in das Gebiet der Bacteriologie geboten, sodann die Morphologie wie die Lebensbedingungen, chemischen und physikalischen Einflüsse auf die Störungen des Wachsthumes der Bacterien, ihre Beobachtungs-, Züchtungs- und Kulturmethoden in ausführlicher Weise unter Beigabe wohlgelungener Abbildungen besprochen. Der zweite Theil schildert hierauf die Untersuchungen der Luft, des Wassers und des Bodens in Beziehung auf den Bacteriengehalt nach den zur Zeit geläufigsten Methoden und bringt, unter stetem Hinweis auf die betreffende Literatur, die erforderlichen Anleitungen zur bacteriologischen Untersuchung der gebräuchlichsten Nahrungs- und Genussmittel, wie Milch, Butter, Käse, Mehl, Brod, Gemüse, Wein, Mineralwässer u. s. w. Den Schluss bilden knappe Angaben über den Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum und die Untersuchung von Darminhalt und Entleerungen auf Choleravibrionen.

Obgleich an bacteriologischen Lehrbüchern kein Mangel besteht, so fehlte doch bislang ein für den Gebrauch des Nahrungsmittelchemikers besonders geeignetes Werk. Diese Lücke auszufüllen ist der Zweck des vorliegenden Buches. Verfasser hat alles lediglich in das Gebiet der Medicin Gehörige thunlichst vermieden und nur das nach den gesetzlichen Vorschriften für den Nahrungsmittelchemiker unbedingt Nothwendige herausgegriffen. Der Inhalt zerfällt in einen allgemeinen und angewandten Theil. Ersterer belehrt uns in drei Kapiteln über Bacterien im Allgemeinen, über die Beobachtungsmethoden und über die Züchtung der Bacterien. Im angewandten Theil behandelt Verfasser die bacteriologische Untersuchung von Luft, Wasser, Boden und namentlich von Nahrungs- und Genussmitteln. Wir können das kleine Werkchen, welches den heutigen Stand der bacteriologischen Wissenschaft wiedergiebt und sich durch ebenso übersichtliche wie sachgemässe Bearbeitung der einzelnen Kapitel auszeichnet, dem Studirenden als Anleitung und im Besonderen dem Nahrungsmittelchemiker als kurzes Nachschlagebuch auf das Beste empfehlen. **Centralbl. f. Nahrungs- u. Genussmittel-Chemie 1895, 13. Heft.**

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH
der
ANALYTISCHEN CHEMIE
von
Prof. Dr. A. CLASSEN.

I. Theil: **Qualitative Analyse.**

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel. 8. 1897. geh. M. 6.—

II. Theil: **Quantitative Analyse.**

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten 8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur Qualitativen Analyse. Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie. **Zweite verbesserte Auflage.** 1888. In Leinwand geb. M. 2.40.

S. LEVY's
Anleitung zur Darstellung
Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von

Privatdocent Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M. 5.—

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Laboratorien wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste und zuverlässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeiten. Der beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben hat, liegt darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Auflage nöthig geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk behandelt, ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind eine Fülle von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung der verschiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entweder kaum oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schien daher dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und dabei auch einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungenügend erwiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen langjährige Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit grossem Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht nur weit vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die früheren Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuverlässigkeit der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte Werkchen sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben wird und wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enthaltenen Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk seiner Art ist.

Chemische Industrie 1895, Nr. 20.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

II. Band. * 10. und 11. Heft.

Die einheitlichen Prüfungsmethoden

in der

MINERALÖLINDUSTRIE.

Von

Dr. S. AISINMAN.

Mit 31 Abbildungen.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1897.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Herausgegeben von **Professor Dr. Felix B. Ahrens.**

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

Erster Band. 1896.

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 11/12: **Kohlenstoffformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Zweiter Band. 1897.

Heft 1: **Die Benzoltheorie.** Von Dr. Willy Marckwald. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Der künstliche Aufbau der Alkaloide.** Von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3/5: **Die Chemie des Weines.** Von Dr. L. Grünhut. gr. 8. geh. M. 3.—
„ 6/7: **Ueber Tautomerie.** Von Prof. Dr. W. Wislicenus. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 8/9: **Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik** (Transvaal) von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 10/11: **Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie.** Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildgn. gr. 8. geh. M. 2.—

Soeben erschien:

HANDBUCH
der
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

Dritter Band:

Fette und Oele. — Schmiermittel. — Seifen. — Fettsäuren. — Glycerin. — Aetherische Oele. — Harze und Balsame. — Holz. — Papier. — Kohlehydrate. Stärke. — Dextrin. — Brot. — Stärkezucker und Stärkesyrup. — Rohrzucker. — Spiritus. — Essig. — Bier. — Wein.

Mit 288 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1896. geh. Preis 21 Mark.

Der vierte Band befindet sich im Druck.

Digitized by Google

Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie.

Von

Dr. S. Aisinman,
Technischer Direktor.

Mit 31 Abbildungen.

Kein Zweig der chemischen Technologie stand so lange unter dem Zeichen der Empirie, wie die Mineralölindustrie. Lange noch, bevor die ersten Arbeiten der wissenschaftlich gebildeten Chemiker einiges Licht über das Wesen und chemische Beschaffenheit der Erdöle verbreiteten, entwickelte sich mächtig eine Industrie, welche innerhalb eines Vierteljahrhunderts zu einer tonangebenden und segensreichen wurde.

Die Petroleumlampe verdrängte fast im Flug alle bisherigen Beleuchtungsmittel. Das Petroleum wurde zu einem Konsumartikel ersten Ranges, dessen Höhe von Jahr zu Jahr sich steigert.

Es ist geradezu zu einem Kulturmesser geworden, wenn man den Verbrauch von Petroleum pro Kopf im Lande berücksichtigt.

Während sich das Petroleum als Beleuchtungsmaterial so siegreich seine Bahn gebrochen hatte, brachten auch die aus dem Erdöl gewonnenen Schmiermittel eine Umwälzung in der Maschinenschmierung hervor, indem sie die teueren animalischen und vegetabilischen Fette und Oele in den Hintergrund stellten durch die Wohlfeilheit und das Anpassungsvermögen für verschiedene technische Zwecke.

Wohl stehen bereits an der Spitze der hochentwickelten Industrie Chemiker, diese Stellung musste jedoch dem gewöhnlichen Empiriker Schritt für Schritt abgerungen werden.

Digitized by Google

An Stelle des Herumprobierens ist nun das geschulte chemische Denken getreten, welches zielbewusst die weitere Entwickelung der Industrie fördert. Die grössten Fortschritte sind aber erst nur dann zu erwarten, wenn das wissenschaftliche Feld der Oelchemie so weit beackert wird, dass die das Erdöl zusammensetzenden chemischen Individuen uns völlig klar und vertraut werden.

Leider ist die Natur des Kohlenwasserstoffgemisches im Erdöl so kompliziert, dass wir noch Jahre lang vor einer Sphinx stehen werden, denn die vorhandenen Arbeiten eines Engler, Markownikoff, Ogloblin u. a. namhafter Autoren haben bis jetzt nur den Zipfel des geheimnisvollen Vorhanges gelüftet.

Der technische Chemiker steht leider der rein wissenschaftlichen Seite der Oelchemie durch seine Betriebsaufgaben etwas entfernt.

Seine ganze Aufmerksamkeit wird ausser rein technischen Fragen hauptsächlich den herzustellenden Produkten und der Einheitlichkeit der Produktion gewidmet.

Die Einheitlichkeit der Produktion verlangt aber eine fortlaufende Controle.

Eine Reihe von Prüfungsmethoden ist zu diesem Zwecke unter Hilfeleistung der rein wissenschaftlichen Chemiker zu stande gekommen und haben mehr oder weniger Verbreitung gefunden.

Die meisten Methoden dienen jedoch zur relativen Wertbestimmung der einzelnen Eigenschaften der Rohölprodukte und liefern nur dann in den Händen verschiedener Beobachter übereinstimmende Resultate, wenn die vorgeschriebene Arbeitsweise und Dimensionierung der Apparatur munitiös eingehalten werden.

Leider fehlt unserer Industrie eine Einigung der Fachkollegen über die Auswahl der jeweilig anzuwendenden Prüfungsmethode, was die exakte Analytik unnötigerweise erschwert und oft zu grossen Differenzen zwischen den Produzenten und Konsumenten führt.

In dieser Beziehung ist in der letzten Zeit insofern eine Besserung eingetreten, als ein aufrichtiger Wunsch den unhaltbaren Zuständen endlich ein Ende zu machen, zu einer Diskussion über einheitliche Prüfungsmethoden führte. Das so zu Tage geförderte reichhaltige Material, sowie die Aufklärung der bestehenden divergierenden Ansichten erscheint uns geeignet, demnächst eine Einigung zu erzielen und etwas Brauchbares zu Wege zu bringen.

Die Angelegenheit ist bereits soweit vorgeschritten, als die IX. Sektion des Internationalen Verbandes für die Materialprüfung der Technik seine vorbereitenden Arbeiten unter Zuhilfenahme der

Digitized by Google

bewährten Kräfte bereits in Angriff genommen hat und ein von Zaloziecki entworfener Fragebogen an alle Beteiligten versandt worden ist, um die Meinungen der Fachkollegen über verschiedene Prüfungsmethoden einzuholen.

Im folgenden versuche ich, unter Berücksichtigung des Entwurfes von Zaloziecki, das vorliegende Material kritisch zu bearbeiten und für die bewährtesten Prüfungsmethoden die Kollegen zu gewinnen.

Rohöl.

I. Wodurch werden die Rohöle charakterisiert?

a) Auf welche Weise werden die Rohöle identifiziert und wie unterscheidet man dieselben voneinander?

Das Rohöl könnte man als ein Bitumen animalischen Ursprungs charakterisieren, welches aus einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen spezifischen Gewichten, Siedepunkten und chemischer Konstitution besteht.

Die zufälligen Lagerungsverhältnisse, sowie die nicht näher zu ermittelnden Bildungsfaktoren, wie die Grösse des Druckes, Höhe der Temperatur, zufällige Beschaffenheit des Rohmaterials u. a., bestimmen die variable äussere Beschaffenheit der Rohöle und beeinflussen die chemische und physikalische Natur derselben.

Die Farbe der Rohöle umfasst eine ganze Farbenskala von wasserhell durch schwach gelblich, braun, grün, rötlich zu pechschwarz. Nachdem Rohöle verschiedener Provenienz keine besonderen Abweichungen in Bezug auf Farbe aufweisen, kann dieselbe nicht als besonderes Charakteristikon dienen. Vielmehr verrät teilweise die Provenienz eines Rohöles die Fluorescenz, welche bei amerikanischen Oelen grünlich, bei russischen bläulich ist.

Der ausgesprochene petroleumartige Geruch der Rohöle ist ein allgemeines Charakteristikon derselben und hat nur Geltung bei Beurteilung der ganzen Bitumenklasse.

Ebensowenig wie die äussere Beschaffenheit, bietet uns das spezifische Gewicht Anhaltspunkte zur Beurteilung der Provenienz eines Rohöles.

Das spezifische Gewicht bewegt sich innerhalb sehr weiter Grenzen, wie 0,765 bis 0,970, ist jedoch stets kleiner als das des Wassers.

Es ist nicht nur abhängig von der Tiefe der Lagerung, sondern

Digitized by Google

auch von der Art und Dauer der Aufbewahrung, Menge der im Rohöl aufgelösten Gase u. a. m.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes gestattet, jedoch unter Berücksichtigung obiger Faktoren, einen Schluss auf den ungefähren Gehalt an leichten resp. schwersiedenden Bestandteilen der Rohöle, sowie die Identifizierung bei Bezügen von Rohölen bekannter Provenienz.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt bei geringen Mengen mittels Piknometers, bei grösseren Mengen mittels Densimeters resp. Aräometers.

Leider werden neben den Densimetern mit Decimalteilung, welche ein genaues Ablesen bis zur vierten Decimale gestatten, auch noch verschiedene andere Aräometer verwendet, so dass man öfters die Angaben verschiedener Beobachter nach Bé, Brix, Twaddle u. a. umrechnen muss.

Die von der Reichsanstalt zu prüfenden Aräometer (Densimeter) mit Decimalteilung und Thermometerskala wären zum alleinigen Gebrauch wegen ihrer Einfachheit und Zweckmässigkeit zu empfehlen.

Die Fixierung der Normaltemperaturen ist bei verschiedenen Aräometern mit grossen Abweichungen von 4° C. bei Gay-Lussac, bis 17,5 bei Baumé, Balling u. a. geschehen. Auch hier wäre die Einsetzung einer Normaltemperatur von 15° C. bei den Densimetern am Platze.

Bezüglich der Ablesung der Dichte mittels des Densimeters wäre die Benützung der Anweisung, betreffend die Aichung von Messwerkzeugen zur Bestimmung der Dichte von Mineralölen [1]), wie sie vom Reichsamt ausgebildet ist, zu empfehlen.

Ueber die Ablesung der Thermo-Aräometer finden wir da folgendes:

1. Das Mineralöl, dessen Dichte bestimmt werden soll, ist in ein möglichst schlierenfreies, gut durchsichtiges Standglas von durchgehend gleicher Weite und mit matt abgeschliffenem Rande, dessen Durchmesser mindestens doppelt so gross ist, als der grösste Durchmesser des Thermo-Aräometers, so weit einzufüllen, dass auch beim Eintauchen des Instrumentes der Flüssigkeitsspiegel noch unterhalb des Gefässrandes steht. Nach kräftigem Durchrühren des Oeles wird das Standglas fest aufgestellt und es wird, unter wiederholtem weiteren Rühren,

[1]) Reichs-Gesetzbl. 1891, Beilage zu Nr. 31 vom 23. Dezember 1891.

Digitized by Google

thunlichst abgewartet, bis die Temperatur des Oeles sich mit der Temperatur der umgebenden Luft ausgeglichen hat.

Das gehörig gereinigte Thermo-Aräometer wird dann langsam in die Flüssigkeit eingesenkt, so dass jedes Schwanken der Spindel und damit eine Benetzung oberhalb der Linie der Einstellung vermieden wird.

Die Ablesung des Thermo-Aräometers erfolgt an derjenigen Linie, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Spindel schneidet. Die Ermittelung dieser Schnittlinie wird aber dadurch erschwert, dass um die Spindel ein kleiner, die Schnittlinie verdeckender Flüssigkeitswulst sich bildet.

Um die Schnittlinie zu erkennen, bringt man das Auge in eine Stellung dicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels; man erblickt dann an der Stelle, über welcher der Flüssigkeitswulst liegt, nur noch einen Strich, welcher aus dem Flüssigkeitsspiegel zu beiden Seiten der Spindel deutlich hervortritt und scharf von der Spindel sich abhebt. Dieser Strich gibt die Schnittlinie. Hält man das Auge zu tief unterhalb des Flüssigkeitsspiegels, so sieht man statt des Striches eine längliche runde Fläche; erst wenn man das Auge hebt, zieht die Fläche sich zu dem Strich zusammen.

Unmittelbar auf die Ablesung der Aräometerskala folgt die Ablesung der Thermometerskala. Dabei bringt man das Auge in gleiche Höhe mit dem Ende des Quecksilberfadens, so dass die dort befindlichen Teilstriche ihrem ganzen Verlauf nach geradlinig erscheinen.

Als Angabe für die scheinbare Dichte und Temperatur werden meistens diejenigen der zunächstliegenden Skalenstriche und, bei gleicher Entfernung der Ablesungsstelle von zwei benachbarten Skalenstrichen, diejenigen der oberen Striche gelten können.

Genauer erhält man die Angaben, wenn man den Zwischenraum zwischen der Ablesungslinie (an der Aräometerskala) bezw. der Quecksilberkuppe (am Thermometer) und dem zunächst darunter liegenden Skalenstrich mit dem ganzen Skalenteil vergleicht, und zwar bei der Aräometerskala mit dem benachbarten unteren, weil nur dieser ganz sichtbar ist. Der so abgeschätzte Betrag dieses Zwischenraumes ist am Aräometer von dem Ablesungswert des unteren Skalenstriches abzuziehen, am Thermometer diesem Wert hinzuzufügen.

2. Bei undurchsichtigen Oelen ist es natürlich nicht möglich, die Ablesungslinie am Flüssigkeitsspiegel zu erkennen. Man liest daher an derjenigen Stelle ab, an welcher der Flüssigkeitswulst an der Spindel aufzuhören scheint. Da jedoch alle Thermo-Aräometer ohne Aus-

Digitized by Google

nahme so berichtigt sind, dass nur die Angaben am Flüssigkeitsspiegel massgebend sind, so ist hier an der Ablesung noch eine Verbesserung anzubringen, welche der Höhe des Wulstes Rechnung trägt.

Angesichts der für die Thermo-Aräometer vorgeschriebenen erheblichen Abmessungen wird es im allgemeinen genügen, zu der Ablesung am Wulstrande noch eine Einheit der dritten Decimalstelle hinzuzufügen, um den richtigen Wert für die Dichte zu erhalten; genauer hat man, je nachdem die Länge der Aräometerskala des betreffenden Instrumentes zwischen 140 mm und 160 mm bezw. zwischen 160 mm und 180 mm beträgt, 0,0015 bezw. 0,001 hinzuzufügen. Es bedarf dann zuvor einer Messung dieser Länge, welche mittels eines Kantmassstabes durch Anlegen an die Striche enthaltenden Teile der Skala erlangt wird. Den Einfluss, welchen auch die Dichte der betreffenden Flüssigkeiten auf diese Verbesserung hat, zu berücksichtigen, hat sich bei der hier zu erstrebenden Genauigkeit als unnötig erwiesen; ebenso könnte, nachdem für die Dicke der Spindeln bestimmte Grenzen vorgeschrieben waren, auch von dem Einfluss des Durchmessers abgesehen werden.

Da die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei der Normaltemperatur sich nicht immer durchführen lässt, so ist die Benützung der Korrektur auf Grundlage des Ausdehnungskoëffizienten fast unentbehrlich.

Die pro Wärmegrad anzunehmende Korrektur ist zwar bei Oelen verschiedener Provenienz nicht gleich, die Differenzen jedoch nicht bedeutend, da sie zwischen 0,0006 und 0,0009 liegen, also bei 10 Wärmegraden noch kein Tausendstel betragen.

Da der Ausdehnungskoëffizient im umgekehrten Verhältnis zum spezifischen Gewicht steht, so ist derselbe bei leichten Oelen am höchsten und bei schweren am geringsten.

Für Rohöle mit einem spezifischen Gewicht unter 0,820 wäre die Korrektur pro Grad mit 0,0008, für Rohöle über 0,820 mit 0,0007 anzunehmen. Dass die Korrektur bei Temperaturen oberhalb der Normaltemperatur dem vorermittelten spezifischen Gewicht zuzuschlagen, bei unterhalb liegenden von dem ermittelten spezifischen Gewicht abzuziehen ist, braucht wohl kaum besonders begründet zu werden.

Ausser der Bestimmung des spezifischen Gewichtes muss zum Identitätsnachweis die fraktionierte Destillation herangezogen werden.

Da es sich dabei um relative Bestimmungen handelt, so erscheint diejenige Methode am geeignetsten, welche sowohl in Bezug auf die

Digitized by Google

Dimensionierung des Destillierapparates, wie Präzisierung der Arbeitsweise die Ermittelung übereinstimmender Resultate ermöglicht.

Unter den obigen Gesichtspunkten verdient in erster Reihe Beachtung die Methode von Engler[1]).

Als Apparat dient ein gewöhnliches rundes Fraktionskölbchen A von 6,5 cm Durchmesser und 1,5 cm weitem, 15 cm langem Hals. Höhe des Entbindungsrohres für die Dämpfe über dem obersten Teil des Kölbchens 6,5 cm. Als Kühlapparat dient das 1 cm weite und im ganzen 45 cm lange Kupferrohr b, zur Aufnahme der Destillate eine Glasbürette c, von aussen durch Wasser gekühlt. Hierbei können die Fraktionen leicht gewaschen und in dem untergestellten Kölbchen C gewogen werden. Was die Destillation selbst anbelangt, so ist sie eine interimistische.

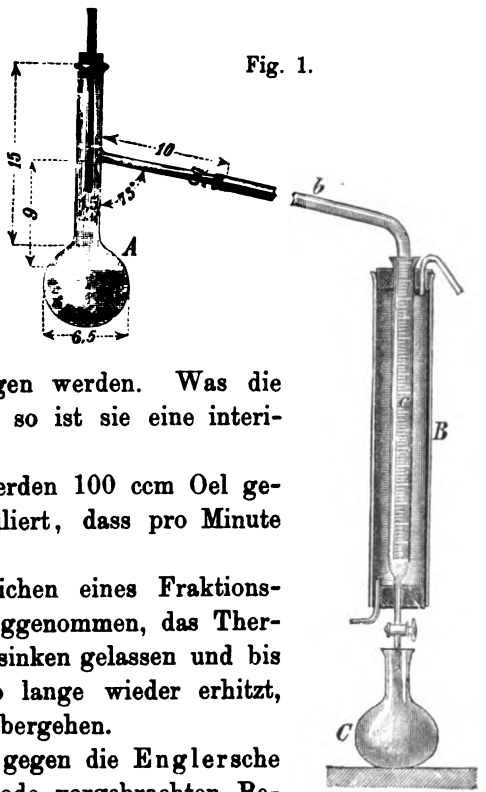


Fig. 1.
Englerscher Destillationsapparat.

Für jede Destillation werden 100 ccm Oel genommen und so rasch destilliert, dass pro Minute 2,25 cm übergehen.

Bei jedesmaligem Erreichen eines Fraktionspunktes wird der Brenner weggenommen, das Thermometer um mindestens 20° sinken gelassen und bis zum alten Fraktionspunkt so lange wieder erhitzt, als noch merkliche Mengen übergehen.

Die von R. Kissling[2]) gegen die Englersche fraktionierte Destillationsmethode vorgebrachten Bedenken haben bereits seitens L. Singer[3]) eine gebührende Würdigung gefunden.

Diese Bedenken sind jedoch kaum von wesentlicher Bedeutung. Ja, der von Kissling in Vorschlag gebrachte hohe Dephlegmator ist geradezu geeignet, die Resultate zu trüben, nachdem bei der hohen

---

[1]) Engler, Das deutsche Erdöl, p. 8, sowie Chem. Ztg. 1886, p. 1238.
[2]) R. Kissling, Chem. Ztg. 1895, p. 778.
[3]) L. Singer, Chem. Revue 1895, p. 27.

Digitized by Google

Steighöhe die schwereren Destillate nicht separiert, sondern zersetzt werden.

Die Methode von Engler hat für sich auch die Anciennität und hat bereits den Weg in jedes analytische Laboratorium gefunden. Man kann darum leicht von den etwaigen geringfügigen Nachteilen der Methode um so mehr absehen, als es sich um Identitätsnachweis handelt.

Die Provenienz eines Rohöles zu ermitteln, gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Analytik der Oelchemie.

Wir besitzen leider bis jetzt noch keine prägnante und zuverlässige Methode, welche uns diese Frage leicht beantworten liesse. Der Umstand, dass wir nicht mit einem chemischen Individuum zu thun haben, sondern mit Gruppen von Kohlenwasserstoffen, erschwert die Untersuchung ungemein.

Ausserdem kommt noch hinzu, dass in den Rohölen verschiedener Provenienz die Repräsentanten derselben Kohlenwasserstoffgruppen fast vollzählig vorhanden sind und nur durch den relativen oder überwiegenden Gehalt bald der einen, bald der anderen Gruppe sich unterscheiden.

Als Unterscheidungsmerkmal dienen die wenig markanten Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und Lichtbrechungsvermögens gleicher Fraktionen bei Rohölen verschiedener Provenienz [1]).

Die neuesten Arbeiten von A. Riche und G. Halphen [2]), sowie von Aisinman [3]) suchen einen Weg zur Unterscheidung der Provenienz eines Rohöles in der Löslichkeit desselben in Alkoholäther [2]) oder reinem absoluten Alkohol [3]).

Diese Arbeiten sind jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen und muss man noch die Verarbeitung eines grösseren Versuchsmaterials abwarten.

Bis dahin bleibt der mühsame Weg der Bestimmung des Mengenverhältnisses bestimmter Kohlenwasserstoffgruppen und deren chemische Beschaffenheit im Rohöl mittels einer Reihe chemisch-analytischer Methoden.

b) Durch welche Bestimmungen wird der Wert der Rohöle festgestellt?

Der Wert eines Rohöls liegt in erster Linie in seiner Ausgiebigkeit an wertvollen Produkten, wie Brennöl und Schmieröle, sowie

[1]) Engler, Das deutsche Erdöl, p. 6, 7.

[2]) Riche und Halphen, Journ. de Pharm. et de Chimie 1894, p. 289, sowie Dingl. p. J. 1895, **296**, p. 95.

[3]) Aisinman, Dingl. p. J. 1895, **297**, Heft 2.

Digitized by Google

der guten Qualität derselben. Die Bestimmung der Ausgiebigkeit resp. der Ausbeuten kann exakt nur im Grossbetriebe durch eine Probedestillation ausgeführt werden.

Verfügt man nicht über die notwendigen Quantitäten zu einem so grossen Versuch, so muss man allerdings eine Probedestillation im kleinen durchführen.

Die Apparatur und Arbeitsweise verschiedener Werke weichen jedoch ziemlich stark voneinander ab und da müsste sich der kleine Probedestillierapparat dem jeweiligen Apparat des Grossbetriebes möglichst anpassen.

Die Normierung eines solchen obligatorischen Apparates ist eine sehr undankbare Aufgabe, weil man unter dem bereits entwickelten Gesichtspunkte kaum in der Lage ist, Resultate zu erzielen, welche sich mit denen des Grossbetriebes decken.

Immerhin kann der von R. Wischin[1]) vorgeschlagene Apparat empfohlen werden, da er mindestens in Bezug auf die Hauptfraktionen, wie Benzin, Petroleum und Rückstand, sich den Resultaten des Grossbetriebes nähert.

Wischin schlägt einen gusseisernen Destillierkessel vor mit einer Kapazität von 2 l Oel. Zwei Thermometer ermöglichen die Temperaturablesung der Flüssigkeit und der Dämpfe. Das Destillat wird dem Volumen nach in 20 gleiche Fraktionen geteilt. Eine Vorrichtung für überhitzten Dampf erleichtert die Verarbeitung von schwerem Material für Schmierölbereitung und verhindert eine Zersetzung.

Fig. 2 veranschaulicht den Apparat.

Der gusseiserne Destillationskessel A, der mit einem Blechmantel M umgeben ist und mit 2 l Oel gefüllt wird, trägt einen Deckel, welcher mittels vier Klemmschrauben und einer Dichtung aus Asbestpappe aufgesetzt wird. Zwei Thermometer werden mittels Stopfbüchsen und Holländern in der Weise in den Destillierapparat eingeführt, dass das eine in die Flüssigkeit eintaucht, wogegen sich das andere, bezw. dessen Quecksilbergefäss, in der Höhe des Abflussrohres befindet. Ausserdem ist für den Fall, als mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden soll, noch ein Dampfrohr S in den Kessel eingeführt.

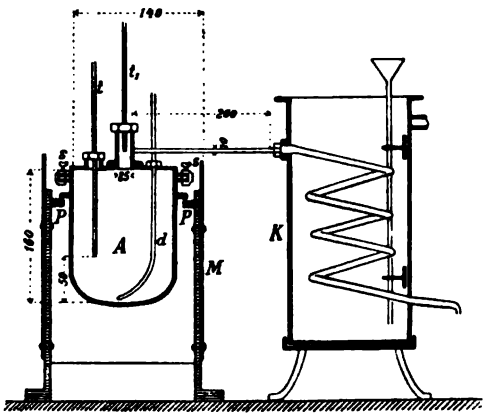
Nachdem der Kessel gefüllt, verdichtet und geschlossen ist, heizt man an und destilliert langsam in der Weise, dass das Destillat

[1]) R. Wischin, Vademecum p. 129.

Digitized by Google

gleichmässig in Form eines ganz dünnen Flüssigkeitsstrahles ausfliesst, der sich dadurch leicht regulieren lässt, dass man darauf bedacht ist, den Strahl eben gerade zwischen Tropfen und Fliessen zu erhalten. Während der Destillation notiert man am Ende jeder Fraktion die Temperatur der Flüssigkeit und der austretenden Dämpfe. Das ganze

Fig. 2.



Destillationsapparat nach Wischin.

Destillat wird in 20 gleiche Teile geteilt, die man in Fläschchen mit Marken auf 100 ccm auffängt.

Wenn die Destillation beendet ist, stellt man die 20 Fläschchen in Wasser von 15° C. und bringt, nachdem sie alle die gleiche Temperatur angenommen haben, das Volumen der einzelnen Fraktionen dadurch auf genau 100 ccm, dass man erforderlichenfalls von einer Fraktion der nächst niederen so viel zusetzt, als erforderlich ist, wodurch nur ein sehr geringer Fehler begangen wird.

Ausser der Destillationsprobe müssen bei einer Wertbestimmung eines Rohöles noch folgende Eigenschaften geprüft werden:

Wassergehalt, Paraffingehalt und Schwefelgehalt.

Der Wassergehalt der Rohöle setzt ihren Wert insofern herunter, als man einerseits für ein wertloses Produkt ebensoviel zu zahlen hat, wie für das Rohöl, andererseits verursacht das Wasser, besonders in grösseren Quantitäten, Schwierigkeiten bei der Destillation, indem das wasserhaltige Oel eine grosse Neigung zum Ueberschäumen hat, der

Digitized by Google

Destillationsprozess infolgedessen sehr vorsichtig und langsam geführt werden muss.

Auch mit einer Vergeudung des Heizmateriales ist dies verbunden, denn das so genannte „Auskochen", d. h. die Entwässerung des Rohöles dauert infolge des hohen Wassergehaltes sehr lange.

Die zulässige Grenze des Wassergehaltes bei einem Rohöle dürfte stets unter 0,5 % bleiben.

Was die Bestimmung des Wassergehaltes eines Rohöles anbelangt, so basiert dieselbe auf der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte von Rohöl und Wasser. Der Interval wird bei der Wärme noch grösser.

Wohl scheidet sich das Wasser zum grossen Teil aus dem Rohöl beim längeren Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur ab. Ein beträchtlicher Teil des Wassers bleibt jedoch ziemlich lange im Erdöl suspendiert und je zäher ein Rohöl ist, um so hartnäckiger werden diese Wassermengen (5 und mehr Volumprozente) zurückgehalten. Diese Erscheinung ist noch nicht ganz aufgeklärt, da der Annahme, das ganze Wasser befinde sich in Lösung, die erhöhte Löslichkeit des Wassers mit wachsender Temperatur gegenübersteht. Eher ist anzunehmen, das Wasser sei im Oel in Form von sehr kleinen Tropfen verteilt, und zwar so, dass je näher das spezifische Gewicht des Wassers dem des Rohöles kommt, desto leichter es vom Oel zurückgehalten wird. Beim Erhitzen verändern sich aber die spezifischen Gewichte und die Wasserabscheidung erfolgt rasch und vollkommen.

Die Bestimmung selbst erfolgt in der Weise, dass man 2 Proben in ein Wasserbad hineingibt und bei ca. 80 ° C. 6 Stunden stehen lässt. Eine von diesen Proben wird dann in einen Scheidetrichter gegeben und das Wasser abgezogen. Das zurückbleibende Oel wird noch mit trockenem Chlorcalcium durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

10 ccm des mittels Chlorcalcium wasserfrei gemachten Oeles werden abgewogen.

Die zweite, ebenfalls auf 80 ° C. erwärmte Probe wird tüchtig durchgeschüttelt, damit das in der Wärme abgeschiedene Wasser sich wieder zwischen dem Oel gleichmässig verteilt, und davon 10 ccm abgewogen.

Die Gewichtdifferenz bei den zwei Proben gibt den Wassergehalt an.

Die Wägungen werden bei 15 ° C. vorgenommen.

Die Erwärmung beider Proben auf gleiche Temperatur und unter

Digitized by Google

gleichen Bedingungen, wie gleichgrosse Oelmengen, dieselbe Grösse des Gefässes, Dauer der Erwärmung, sind unerlässlich, damit die bei längerem Erwärmen entstehenden Verluste an leichten Bestandteilen gleich gross sind.

Bestimmung des Paraffingehaltes.

Der Paraffingehalt eines Rohöles ist ausschlaggebend für die Verwendbarkeit desselben und die eventuelle Fabrikationsmethode.

Man teilt die Rohöle in dieser Beziehung in paraffinfreie und paraffinhaltige. Dabei sind nicht nur die Hartparaffine, sondern auch die Weichparaffine zu berücksichtigen, welche bei der Destillation grösstenteils in Hartparaffine übergehen.

Die ersten liefern ein zur Schmierölfabrikation besonders geeignetes Material, die zweiten werden ausser auf Petroleum, auch auf Paraffin verarbeitet.

Von den vorhandenen Paraffinbestimmungsmethoden hat bis jetzt die Engler-Holdesche[1]) Methode die zuverlässigsten Resultate aufzuweisen, während die älteren Methoden von Engler und Böhm[2]), Pawlewski und Filemonowitsch[3]), Zaloziecki[4]) ziemlich zeitraubend und nicht genügend zuverlässig sind.

Das Verfahren von Pawlewski und Filemonowitsch beruht auf der Löslichkeit der Mineralöle in Eisessig und der Schwerlöslichkeit der Paraffine in diesem Lösungsmittel. Da aber die Löslichkeit der Mineralöle in Eisessig verhältnismässig schwer ist, ein grosser Ueberschuss von Eisessig jedoch die Paraffine zum Teil löst, so kann das Verfahren nur in seltenen Fällen mit Erfolg angewendet werden.

Engler und Böhm bestimmen den Paraffingehalt der Oele, indem sie das Oel in möglichst wenig Aether auflösen und das Paraffin bei starker Abkühlung mit Alkohol ausfällen. Das ausgeschiedene Paraffin wird in der Kälte abfiltriert und so lange mit kaltem Alkohol nachgewaschen, bis das anhaftende Oel entfernt ist. In dem Filtrat wird das zurückgehaltene Paraffin nochmals in der Kälte mit Alkohol ausgefällt.

---

[1]) Holde, Chem. Revue 1897, p. 4 u. 21.

[2]) Engler und Böhm, Dingl. p. J. 1886, **262**, p. 473.

[3]) Pawlewski und Filemonowitsch, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1888, **21**, p. 2973.

[4]) Zaloziecki, Dingl. p. J. 1888, **267**, p. 274.

Digitized by Google

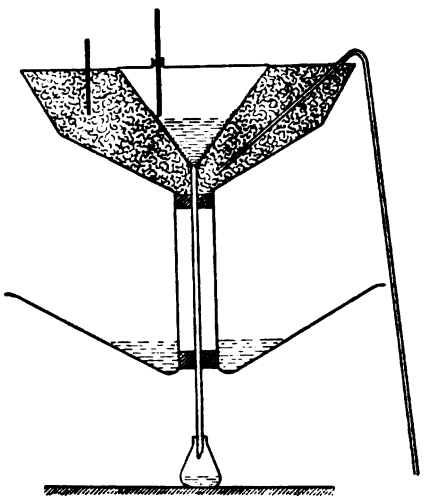
Das am Filter ausgewaschene Paraffin wird nochmals gelöst und mit Alkohol gefällt.

Diese Methode hat eine grössere Exaktheit durch die Arbeiten von Holde erfahren, wie wir weiter angeben werden.

Zaloziecki benützt als Lösungsmittel für das Mineralöl das fünffache Volumen von Amylalkohol und fällt das Paraffin bei 0° bis +4° C. durch das gleiche Volumen Alkohol von 75° Tralles, indem er die Mischungen mehrere Stunden (bei Rohöl 12 Stunden) an einem kalten Orte stehen lässt. Die abweichenden Lösungsverhältnisse je nach der Art und Provenienz des Oeles machen die Methode etwas langwierig, zudem Amylalkohol ausserdem die Paraffine (besonders Weichparaffin) teilweise löst, so ist die Methode ausserdem noch ziemlich unzuverlässig.

Das von Holde weiter ausgearbeitete Englersche Verfahren liefert ziemlich übereinstimmende Resultate und möge darum anempfohlen und hier ausführlich beschrieben werden. Von den paraffinarmen Oelen, welche unter — 5° C. erstarren, werden 10 bis 20 cm, von paraffinreichen Oelen, welche bei 0° oder über 0° erstarren, 5 g in der erforderlichen Menge Kubikcentimeter eines Gemisches von 1 Teil 98,5% Alkohol und 1 Teil Aether in einem Erlenmeyrkolben von 150 bis 200 Inhalt bei Zimmerwärme bis zur völlig klaren Lösung aufgelöst. Die Lösung wird in eine Kältemischung aus Viehsalz und Eis auf etwa —18° C. bis —20° C. abgekühlt und allmählich so viel von der Alkoholäthermischung unter starkem Schwenken und Umrühren mit einem Thermometer hinzugefügt, bis die Abscheidungen von Oeltröpfchen eben völlig verschwunden sind und nur Paraffinflocken resp. Krystalle in der Flüssigkeit bemerkbar sind. Die noch auf wenigstens — 17 bis — 18° C. gehaltene Flüssigkeit wird alsdann auf ein Filter von 9 cm Durchmesser gebracht, welches schon vorher mittels Kältemischung im Doppeltrichter stark gekühlt und mit der Lösungsflüssigkeit angefeuchtet worden

Fig. 3.



Digitized by Google

ist. Die Temperatur der Flüssigkeit bezw. des Paraffins im Filter muss während der ganzen Filtration, wie beim Auswaschen, welches mit auf — 18 bis — 20 ° C. abgekühltem Alkoholäther (1 : 1) und bei weichparaffinhaltigen Oelen (2 : 1) erfolgt, möglichst tief unter — 15° C. gehalten werden. Bei solchen Oelen, welche nur harte und mittelharte Paraffine (über 50 ° C. schmelzend) enthalten, ist ein Steigen der Temperatur beim Filtrieren auf —15 ° C., ja auf —12 ° C. nicht von erheblicher Bedeutung. Bei weichparaffinhaltigen Oelen darf aber die Temperatur nicht über —15 ° C. gehen und muss durchschnittlich —17 ° betragen.

Das unter mehrfachem Verrühren der Filtermasse vorzunehmende Auswaschen kann unterbrochen werden, sobald etwa 5 bis 10 ccm der Auswaschflüssigkeit nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in einer kleinen Glasschale und Abkühlung der letzteren auf Zimmerwärme höchstens einen sehr minimalen Fetthauch oder einen sehr geringen weichparaffinartigen, aber nicht öligen Rückstand hinterlassen. Ueber diesen Punkt hinaus darf nicht ausgewaschen werden, damit die Auflösung auch von nur geringen Mengen Paraffin thunlichst vermieden wird. Bestehen Zweifel, ob das abgeschiedene Paraffin gänzlich ölfrei ist, oder ist das abgeschiedene Paraffin zu langsam nach der erstmaligen Fällung von Oel durch Auswaschung zu befreien, so wird das Paraffin, nach Auflösung in möglichst wenig Benzol und Verdampfung des letzteren, mit 4 bis 5 ccm erwärmten Aether in ein Reagensglas von 20 cm Weite gespült und in diesem mit dem doppelten Volumen abs. Alkohol unter lebhaftem Umrühren bei etwa —18 ° C. gefällt. Das so abgeschiedene Paraffin wird in der oben beschriebenen Weise filtriert und nur so lange gewaschen, bis es eben vollständig von Oel befreit ist.

Diese wiederholte Fällung des Paraffins ist auch bei denjenigen Oelen erforderlich, welche viel Weichparaffin enthalten. Das im zuerst gefällten Paraffin enthaltene Oel erfordert hier zur vollständigen Auswaschung so viel Alkoholäther, dass nicht unerhebliche Mengen des Weichparaffins gelöst werden. Die ersten Niederschläge werden darum nochmals gelöst und durch Alkohol gefällt, sobald die Auswaschung beim Verdampfen der Flüssigkeit einen bei Zimmerwärme ölig bis paraffinartigen Rückstand hinterlässt, d. h. gewöhnlich nach der ersten bis zweiten Nachwaschung des Filters.

Das völlig ölfreie Paraffin wird in eine mit Glasstab tarierte Glasschale mit heissem Benzol gespült und nach vorsichtiger Abdampfung des Benzols auf dem Wasserbade, darauf folgende $^1/_4$stündige

Digitized by Google

Trocknung im Trockenschrank bei etwa 105° C. und späterer Abkühlung gewogen.

Längeres Erhitzen der Schale im Trockenschranke sowie auf dem Wasserbade, als eben zur Entfernung von Benzol und anhaftender Feuchtigkeit erforderlich ist, ist zu vermeiden, da sonst leicht etwas Paraffin verdampft.

Bestimmung des Schwefelgehaltes.

Der Schwefelgehalt der Rohöle lässt sich ebenso wie bei anderen organischen Verbindungen nach der Cariusschen Methode bestimmen, und zwar durch Oxydation mittels starker Salpetersäure durch Erhitzen, wobei S in Schwefelsäure übergeführt wird, oder aber durch Ueberführung des Schwefels in schwefelsauren Kalk.

Die Cariussche Methode[1]) empfiehlt Höland für leicht verbrennliche, die Kolbsche Methode (Verbrennung mit Soda und chlorsauerem Kali) für schwer verbrennliche Oele, an Stelle von Soda aber Baryumcarbonat, weil ersteres das Rohr angreift.

Brügelmann[2]) verbrennt die Oele in einer beiderseits offenen Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom. Die Verbrennungsprodukte streichen über eine glühende Schicht reinen gekörnten Kalks und geben an diese ihren Gehalt an Schwefelsäure ab. Man löst dann den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Chlorbaryum.

Hier möge noch auf die Schwefelbestimmung nach Charles F. Mabery[3]) hingewiesen werden. Derselbe befasste sich besonders mit der Cariusschen Methode und fand die günstigsten Resultate bei so leicht flüchtigen Substanzen, wie Rohöl, unter folgenden Modifikationen. Das schwer schmelzbare Verbrennungsrohr ist etwa in der Mitte eingezogen; bis zur Einschnürung reicht, durch den hinteren Pfropfen eingeführt, das dünne Zuleitungsrohr des oxydierenden Luftstromes. Durch eine zweite Durchbohrung des hinteren Stopfens wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um die, etwa in der Mitte untergebrachte, zu analysierende Substanz bei dem Verdampfen vorwärts zu treiben. Die Verbrennungsgase durchstreichen ein grosses U-Rohr, in welchem sich als absorbierende Flüssigkeit 50 ccm Kalilauge befinden, von der 1 ccm 0,001 g oder bei schwefelreichen Verbindungen 0,005 g Schwefel äquivalent ist. Die Flüssigkeit wird gleich in dem U-Rohr, mit Methylorange als Indikator, titriert.

[1]) Carius, Annal. **136**, p. 129.
[2]) Brügelmann, Zeitschr. f. anal. Chemie **15**, p. 1; **16**, 1.
[3]) Amer. chem. Journ. 1894, **16**, 544.

Digitized by Google

Die Bestimmungen der Harze, Farbstoffe und Asche können wohl übergangen werden, nachdem sie für die Beurteilung des Wertes eines Rohöles ziemlich belanglos sind.

Rohölprodukte.

II. Nomenklatur und Prüfung der Benzine.

Mit dem Namen „Benzin" bezeichnet man im allgemeinen die ersten Destillationsprodukte der Rohöle, und zwar mit einem Siedepunkte unter 150° C.

Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe bis 150° C. Siedepunkt nennt man Rohbenzin. Das letztere enthält aber häufig noch mitgerissene Petroleumteile, was am leichtesten bei einer Redestillation zu sehen ist. Ein zahlenmässiges Material findet man darüber auch in der Arbeit von L. Singer[1]). Dieses Rohbenzin bildet das Ausgangsmaterial zur Bereitung der einzelnen Benzine für verschiedene technische Zwecke. Die Verarbeitung besteht in der Isolierung engerer Gruppen von Kohlenwasserstoffen mit bestimmten Siedegrenzen. Erreicht wird diese Isolierung durch eine weitgehende Dephlegmation.

Kaum trägt aber ein anderer Teil der aus Rohöl gewonnenen Produkte eine so konfuse und wenig zweckentsprechende Nomenklatur, wie die Benzine.

Eine Einigung der Interessenten nach dieser Richtung wäre darum sehr wünschenswert.

Wir möchten folgende Nomenklatur vorschlagen, wobei vor allem die technische Verwendbarkeit berücksichtigt wird.

Benzin pharmakop. Spezifisches Gewicht unter 0,650, Siedepunkt bei gew. Temperatur. Verwendung: Zur lokalen Anästhesie bei chirurgischen Operationen.

Petroleumäther. Spezifisches Gewicht 0,650 bis 0,660. Siedepunkt 40 bis 70°. Verwendung: Lösungsmittel für Harze, Kautschuk, für Luftcarburation.

Extraktionsbenzin. Spezifisches Gewicht 0,660 bis 0,690. Siedepunkt 70 bis 90°. Verwendung zur Oelextraktion von Samen.

Fleckwassser, raffiniert, fett- und geruchfrei. Spezifisches Gewicht 0,670 bis 705, Siedepunkt 80 bis 100°. Verwendung: als Fleckwasser, zu Heizzwecken und in Brennern geeigneter Konstruktion.

Gasolin. Spezifisches Gewicht 0,690 bis 700. Siedepunkt 80 bis 100°.

---

[1]) L. Singer, Chem. Revue 1895, Nr. 29, p. 2.

Digitized by Google

Verwendung: für Grubenlampen, für Gasfeuerung, Strassenlampen; Lösungsmittel bei der Firnisfabrikation und Fabrikation von Wachsleinwand.

Ligroin. Spezifisches Gewicht 0,705 bis 720. Siedepunkt 80 bis 120°. Verwendung: Lösungsmittel in der Pharmacie, zum Brennen in Schwammlampen.

Naphta = Rohbenzin, spezifisches Gewicht bis 0,730, enthält sämtliche obige Fraktionen.

Bei der Beurteilung der Qualität eines Benzins sind folgende Momente zu berücksichtigen:

1. Geruch. Der Geruch der Benzine muss angenehm aromatisch sein. Auf einem Streifen Filtrierpapiers darf das Benzin bei der Verflüchtigung keinen unangenehmen Geruch hinterlassen.

2. Farbe. Die Farbe des Benzins muss vollständig wasserhell sein. Eine gelbliche Färbung deutet auf Auflösung sehr schwerer Bestandteile.

3. Fettfreiheit. Das sogenannte Fleckwasser muss fettfrei, d. h. frei von allen schwerverflüchtigenden Bestandteilen sein. Die Probe wird in der Weise ausgeführt, dass man einige Tropfen Benzin auf einem Streifen ungeleimten Papiers verdunsten lässt. Es darf dabei kein Fettrand bemerkbar sein.

4. Raffinationsgrad. Eine Probe Benzin mit einigen Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure, in einer Eprouvette durchgeschüttelt, darf der letzteren keine Färbung erteilen.

5. Gehalt an ätherischen Oelen. Häufig werden den Benzinen zur Deckung des unangenehmen Geruches ätherische Oele beigegeben. Nachdem die ätherischen Oele sehr leicht flüchtig sind, so treten sie deutlich hervor beim Erwärmen einer Benzinprobe im Wasserbade auf 30 bis 50° C.

6. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt mittels eines bereits beschriebenen Densimeters [1]). Als Korrektur für die jeweilige Temperatur bei der Reduktion auf die Normaltemperatur von 15° C. dient der Ausdehnungskoëffizient von 0,0008.

7. Bestimmung der Siedegrenzen. Die Bestimmung der Siedegrenzen erfolgt durch die fraktionierte Destillation. Nachdem die Benzine aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit sehr naheliegenden Siedetemperaturen sind, so muss man bei der Destillation im kleinen denselben Vorgang beobachten, wie im Grossbetriebe, d. h. man muss dephlegmieren. Je höher die Dephlegmationskolonne ist, desto exakter

[1]) S. 328.

Digitized by Google

ist die Trennung. Eine Zersetzung ist bei dieser Destillationsweise absolut nicht zu befürchten, da man hier mit stabilen Kohlenwasserstoffen zu thun hat.

R. Kisslings [1]) Einwände gegen den Dephlegmator sind durchaus nicht stichhaltig und schlagen der Erfahrung gerade ins Gesicht.

Als Apparat für die fraktionierte Destillation könnte der Englersche Apparat dienen mit der Modifikation, dass an dem beschriebenen Fraktionskölbchen bei Beibehaltung sonstiger Dimensionen das Entbindungsrohr entfällt und als Dephlegmator ein Glinskyscher Aufsatz mit 5 Platinnetzen dient. Die Destillation muss langsam geführt werden und dürfen pro Minute nicht mehr als 30 Tropfen vom Kühler kommen. Als Beginn des Siedepunktes ist diejenige Temperatur zu bezeichnen, bei welcher der erste Tropfen beim Entbindungsrohr erscheint; als Endsiedepunkt diejenige Temperatur, bei welcher der letzte Tropfen sich aus dem Fraktionskolben verflüchtigt.

III. Welche Grundsätze sind bei der Beurteilung der Leucht- und Brennöle (Petroleum) zu befolgen.

Bei der Beurteilung der Qualität eines Petroleums müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

1. Aeussere Beschaffenheit: Farbe und Geruch.
2. Spezifisches Gewicht.
3. Chemische Zusammensetzung.
4. Entflammungs- und Entzündungstemperatur.
5. Leuchtkraft.
6. Petroleumkonsum pro Stunde und Kerzeneinheit.
7. Aufstieg im Dochte.
8. Schwefelgehalt.
9. Paraffingehalt.

Aeussere Beschaffenheit. Die Farbe eines Petroleums schwankt zwischen wasserhell und strohgelb und hat die kommerzielle Praxis folgende Typen ausgearbeitet:

Water white,
Superfin white,
Prime white,
Standard white,
Good merchantable.

Die an der Bremer Börse noch ausserdem acceptierten Bezeich-

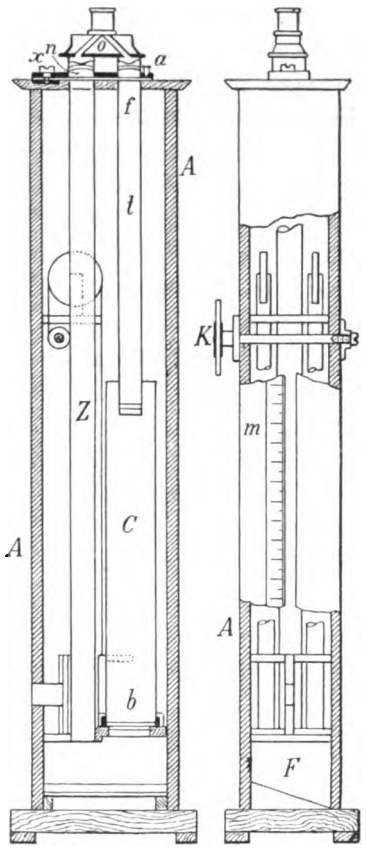
[1]) R. Kissling, Chem. Revue 1896, Nr. 1/2.

Digitized by Google

nungen, wie Prime light straw to white, Light straw und straw, haben geringere Bedeutung und können darum übergangen werden.

Die Bestimmung des Farbentones eines Petroleums geschieht mittels eines Kolorimeters. Da der Kolorimeter von Stammer (mit der Abänderung von Engler[1]) ein wirkliches Mass der Farbe ermöglicht, so kann er zum allgemeinen Gebrauch empfohlen werden.

Fig. 4.



Stammers Kolorimeter.

In dem hölzernen Gehäuse A befindet sich der zur Aufnahme des zu prüfenden Petroleums dienende Metallcylinder C, dessen Boden b aus einer mittels Metallfassung dicht festgeschraubten geschliffenen Glasplatte besteht. Cylinder C steht auf einem durch Drehung des Knopfes K auf und abwärts beweglichen Aufzuge. Durch die gleiche Drehung wird ein mit dem Aufzuge verbundener Zeiger in Bewegung gesetzt und dadurch an dem auf dem hölzernen Gehäuse befestigten Massstabe m die Höhe der Verschiebung des Cylinders C in Millimetern angezeigt.

In dem Deckel des Gehäuses hängt die unten in gleicher Weise wie e mit Glasplatte abgeschlossene Tauchröhre t, auf welche zur Sicherung ihrer Lage oben eine kleine Ringfeder f aufgeklemmt wird. Am Boden des Gehäuses liegt in schräger Stellung der Milchglasspiegel F; durch diesen wird bei geöffneter Thüre a diffuses Licht in den Apparat geworfen.

Das Licht geht einesteils durch das im Cylinder C befindliche Erdöl und die darüber stehende Tauchröhre t, andererseits durch eine innen geschwärzte Metallröhre Z, welche vom Boden des Apparates

[1]) Dingl. p. J. 1887, **264**, p. 287.

Digitized by Google

bis zum Okular reicht. Durch dieses Okular werden mit Hilfe geeignet angeordneter Spiegel die durch C und die durch Z gegangenen Lichtstrahlen auf einem runden Gesichtsfelde vereinigt, so dass man auf der einen Hälfte die ersteren, auf der anderen Hälfte die letzteren erblickt und so die beiden Farbentöne miteinander unmittelbar vergleichen kann.

Als Normalfarbe wird statt einer gefärbten Flüssigkeit eine Uranglasplatte benützt. Dieselbe ist bei n in das Ocular eingelegt. Zum bequemen Wechseln der Tauchröhre ist das Ocular o um die Achse bei a drehbar und kann also seitlich verschoben werden.

Bei der Untersuchung eines Erdöles verfährt man folgendermassen. Cylinder C wird auf den tiefsten Stand gebracht, herausgenommen und mit der zu prüfenden Probe bis zur Marke gefüllt, vorsichtig wieder eingestellt, die Tauchröhre t eingesetzt und das Gehäuse A mit Ausnahme der Thüre a verschoben. Man stellt alsdann den Apparat so auf, dass von einem Fenster möglichst helles Licht einfällt, worauf man durch Drehung von K den Cylinder C so lange nach aufwärts schiebt, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Farbentönung zeigen. Je höher man den Cylinder C stellt, desto dünner wird die zwischen dem Boden desselben und dem Boden der feststehenden Tauchröhre befindliche Schicht von Erdöl, und entsprechend heller auch das Gesichtsfeld. Es ist einleuchtend, dass diese Schicht um so dünner wird, je tiefer gefärbt das Oel ist, und der Zeiger gibt die Dicke dieser Schicht auf der Skala in Millimetern an.

Farbton und Dicke des Normalglases sind so gewählt, dass die Ablesung der Skala die folgenden Werte für die üblichen Handelsmarken ergibt:

Für Standard white	80,0 mm
„ Prime white	86,5 „
„ Superfine white	119,5 „
„ Water white	300—320 mm.

Der Apparat ermöglicht rasches Arbeiten und bequemes Ablesen. Für scharfe Bestimmungen müssen mehrere Ablesungen gemacht werden, aus denen man das Mittel nimmt. Obwohl die Färbung des Normalglases den Farbton des Erdöles gut wiedergibt, so ist es doch selbstverständlich, dass für Erdöl verschiedener Provenienz kleine Unterschiede im Farbton gegenüber dem Normalglase sich ergeben, so dass ein absolut genaues Einstellen auf gleiche Färbung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes nicht immer zu erreichen ist. Der hierdurch bedingte Fehler ist aber auch bei Anwendung eines Normalöles oder

Digitized by Google

einer anderen Normalflüssigkeit ebensowenig zu vermeiden und bewegt sich zudem nur innerhalb weniger Millimeter.

Da es sich gezeigt hat, dass die Erdöle auf das Metall nicht ohne Einwirkung sind, und dass sie sich dabei, wenn auch kaum merklich, dunkler färben, so empfiehlt es sich zur Prüfung der feinsten Marken, Apparate anzuwenden, bei denen Oelcylinder und Tauchröhre t ganz aus Glas angefertigt sind.

Die Bedenken, welche gegen die Normalgläser in Bezug auf Farbenstärke und Schattierungen, z. B. seitens der russischen Behörde[1]), vorgebracht wurden, können auf weiter angegebenem Wege entkräftet werden.

Die Bakuer Abteilung der kais. russ. techn. Gesellschaft verwendet zur Bestimmung des Farbentones von Petroleum folgende Lösungen von Kaliumchromat in angesäuertem Wasser:

Für Water white bei gleich dicker Schicht eine Auflösung mit einem Kaliumchromatgehalt von . .	0,000 272	%
„ Superfine white von	0,000 644	„
„ Prime white von	0,003 068	„
„ Standard white von	0,005 634	„
„ Good merchantable von	0,012 633	„

Die Farbe eines jeden untersuchten Petroleums lässt sich nach dieser Farbenskala zahlenmässig ausdrücken; das Vergleichen der Farben geschieht in einem Stammerschen Kolorimeter; es wird darin die Dicke der Schicht des untersuchten Leuchtöles gemessen, bei welcher seine Farbe der Farbe einer 404,6 mm dicken Schicht des Superfin white-Petroleums oder der Farbe eines geeigneten Glases entspricht; aus der Tabelle ist alsdann zu entnehmen, welche Handelsmarke dem untersuchten Produkte gleichkommt. Als Vergleichseinheit wurde deshalb das schwach gefärbte Superfin white-Petroleum gewählt, weil dadurch der Einfluss der Schattierungen der gelben Grundfarbe bedeutend verringert wird. Nur diejenigen Petrole, deren Farbe heller als diejenige des Superfine white-Petroleums ist, werden, da die Kolorimeter eine Vergrösserung der Dicke der beobachteten Schicht über 404,6 mm meistenteils nicht zulassen, mit der Farbe des Water white-Petroleums bezw. des diesem Petroleum entsprechenden Glases zu vergleichen sein. Die Tabelle, welche bei Vergleichung mit dem dem Superfine white-Petroleum entsprechenden Normalglase zu benützen ist, lautet:

[1]) Труды Бак. Отд. Импер. Росс. Техн. Общ. 1889—91, p. 169.

Digitized by Google

Bezeichnung der Handelsmarke	%-Gehalt an K_2CrO_4 der gleichgefärbten Lösung bei einer Dicke der Schicht von 404,6 mm	Beobachtete Dicke der Schicht der untersuchten Flüssigkeit in mm
W.w. 1,0	0,000 272	957,9
1,1	0,000 309	843,2
1,2	0,000 346	753,1
1,3	0,000 384	680,3
1,4	0,000 421	618,9
1,5	0,000 458	568,4
1,6	0,000 495	526,4
1,7	0,000 532	489,8
1,8	0,000 570	457,1
1,9	0,000 607	429,3
Su.w. 2,0	0,000 644	404,6
2,1	0,000 886	294,1
2,2	0,001 129	230,8
2,25	0,001 250	208,5
2,3	0,001 371	191,1
2,4	0,001 614	161,4
2,5	0,001 856	140,4
2,6	0,002 098	124,2
2,7	0,002 341	111,3
2,75	0,002 462	105,8
2,8	0,002 583	100,9
2,9	0,002 826	92,2
P.w. 3,0	0,003 068	84,9
3,1	0,003 325	78,4
3,2	0,003 581	72,8
3,3	0,003 838	67,9
3,4	0,004 094	63,6
3,5	0,004 351	59,9
3,6	0,004 608	56,5
3,7	0,004 864	53,5
3,8	0,005 121	50,9
3,9	0,005 377	48,5
S.w. 4,0	0,005 634	46,2
4,1	0,006 334	41,4
4,2	0,007 034	37,0
4,3	0,007 734	33,7
4,4	0,008 434	30,9
4,5	0,009 134	28,5
4,6	0,009 833	26,5
4,7	0,010 533	24,7
4,8	0,011 233	23,2
4,9	0,011 933	21,9
G.m. 5,0	0,012 633	20,6

Digitized by Google

Bei Vergleichung mit einem dem Water white-Petroleum entsprechenden Glase ist aber noch folgende Tabelle zu benützen:

Bezeichnung der Handelsmarke	%-Gehalt an K_2CrO_4 der gleichgefärbten Lösung bei einer Dicke der Schicht von 404,6 mm	Beobachtete Dicke der Schicht der untersuchten Flüssigkeit in mm
W.w. 1,0	0,000 272	404,6
1,1	0,000 309	356,2
1,2	0,000 346	318,1
1,3	0,000 384	286,6
1,4	0,000 421	261,4
1,5	0,000 458	240,3
1,6	0,000 495	222,3
1,7	0,000 532	206,9
1,8	0,000 570	193,1
1,9	0,000 607	181,3
Su.w. 2,0	0,000 644	170,9

Insofern die Gläser der Kolorimeter bei Vergleichung mit den Kaliumchromatlösungen irgend welche Farbenabweichungen aufweisen sollten, müssen, um mit solchen Gläsern doch die untersuchten Leuchtöle richtig klassifizieren zu können, in der dritten Spalte der Tabellen die Zahlen für jedes Glas entsprechend korrigiert werden [1]).

Mit der Vornahme derartiger Korrekturen müsste das entsprechende Reichsamt beauftragt werden und nur die daselbst geprüften Normalgläser (Urangläser) in Gebrauch genommen werden.

Was den Geruch des Petroleums anbelangt, so darf er zwar charakteristisch petroleumartig sein, jedoch nicht benzinartig oder unangenehm nach zersetzten Produkten.

1. Spezifisches Gewicht.

Die spezifischen Gewichte der Leuchtöle aus Rohölen verschiedener Provenienz bewegen sich in ziemlich weiten Grenzen, und zwar sind die spezifischen Gewichte der amerikanischen Leuchtöle die kleinsten, die der russischen die grössten. Ein gutes Petroleum hat jedoch selten ein höheres spezifisches Gewicht als 0,825 und somit könnte ein spezifisches Gewicht von 0,825 als äusserste Grenze normiert werden.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt mittels eines Densimeters. Als Korrektur bei Reduktionen auf die Normaltemperatur von 15° C. dient der Ausdehnungskoëffizient von 0,0007 pro Wärmegrad.

[1]) Chem. Ztg. 1896, Nr. 37.

Digitized by Google

2. Chemische Zusammensetzung.

Bei einem guten Leuchtöl sind die sogenannten Petroleumherzfraktionen überwiegend. Ein geringer Teil niedriger siedender Bestandteile und ein geringer Teil schwererer Bestandteile bilden den Anfang und Abschluss für ein normales Petroleum. Ueber die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen im Petroleum gibt eine fraktionierte Destillation den besten Aufschluss.

Als Destillationsapparat ist auch hier der Englersche Apparat und seine Methode [1]) zu empfehlen. Die Destillation ist interimistisch zu führen und darf man in den seltensten Fällen über 250 resp. 270° C. bei der Fraktionierung gehen, da bei diesen Temperaturen die im Petroleum enthaltenen Kohlenwasserstoffe sich zersetzen.

Aus diesem Grunde ist auch der Vorschlag von Kissling [2]) und L. Ganz [3]), einen Dephlegmator anzubringen, zu verwerfen, da man dadurch die Zersetzungen nur forciert. Sobald eine Zersetzung beginnt, was sowohl am eigenartigen Geruch, wie am Sinken des spezifischen Gewichtes und der Temperatur am Thermometer zu konstatieren ist, muss die Destillation unterbrochen werden und der Kolbenrest als schwere Bestandteile charakterisiert werden.

Die Trennung sollte nur in drei Hauptfraktionen vorgenommen werden, und zwar bis 150°, 150 bis 200°, 200 bis 270° und Rückstand über 270°.

Auf Grundlage der fraktionierten Destillation ist eine Kurve zu entwerfen. Je gleichmässiger der Verlauf dieser Kurve ist, um so besser ist die Qualität des Petroleums.

Die Anwesenheit von zu viel leichtsiedenden Bestandteilen erhöht wohl den Aufstieg des Petroleums im Dochte, ruft jedoch bei grösserem Luftzug der Lampe ein starkes Aufflammen und infolgedessen ein starkes Russen hervor, die schweren Bestandteile dagegen steigen nach dem Abbrennen der leichten und Mittelöle sehr langsam im Dochte, entwickeln beim Verbrennen eine zu starke Hitze, wodurch einerseits das Zurückgehen der Flamme, andererseits ein Verkohlen des Dochtes entsteht und somit ein Sinken der Leuchtkraft.

3. Entflammungs- und Entzündungstemperatur.

Als Entflammungspunkt eines Oeles wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher dasselbe Dämpfe entwickelt, welche mit Luft ge-

[1]) Vide S. 331.
[2]) R. Kissling, Chem. Revue 1896, Nr. 1/2.
[3]) L. Ganz, Chem. Revue 1895, Nr. 31.

Digitized by Google

mischt brennbar sind, ohne dass das Oel selbst zu brennen anfängt. Als Entzündungspunkt eines Oeles wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher das Petroleum, angezündet, an seiner Oberfläche ruhig weiter brennt.

Zur Bestimmung des Entflammungspunktes existiert eine ganze Reihe von Apparaten, welche in verschiedenen Ländern gesetzlich acceptiert sind. Alle diese Apparate lassen sich in zwei grosse Gruppen teilen: in offene und geschlossene Testprüfer. Der grosse Vorteil der geschlossenen Apparate besteht darin, dass die leichtflüchtigen niedrigzündlichen Bestandteile nicht entweichen können, infolgedessen das gefundene Resultat zuverlässig ist. Die Unterschiede in den Ergebnissen bei offenen und geschlossenen Apparaten sind so gross, dass die ersteren Proben bei einer exakten Prüfung gar nicht in Betracht kommen können.

Zwischen den geschlossenen Testprüfern hat der Abelsche Petroleumprüfer durch seine Exaktheit und übereinstimmenden Resultate in den Händen verschiedener Beobachter die grösste Verbreitung gefunden. Wie die nebenstehende Zusammenstellung zeigt, ist der Apparat amtlich eingeführt worden in Deutschland, England, Oesterreich und Russland. Da auch die Arbeitsweise mit dem Apparat genau präzisiert ist, so kann derselbe zur definitiven internationalen Annahme nur empfohlen werden.

Gesetzlich vorgeschriebene Apparate zur Prüfung des Petroleums.

Land	Apparat	Prinzip
Amerika	Tagliabue[1]) u. Saybolt-Tester[2])	Geschlossen[1]) Offen[2])
Belgien	Granierscher Apparat	Geschlossen
Dänemark	Dänischer Apparat	Offen
Deutschland	Abel-Pensky-Apparat	Geschlossen
England	„	„
Holland	Porrischscher Apparat	„
Japan	Burning-Test	„
Oesterreich	Abel-Pensky	„
Russland	„	„
Staat New York	Tagliabue	„
Schweden	Dänischer Apparat	Offen
Zürich	Apparat von Abeljanz	„

Was den Apparat und die Arbeitsweise anbelangt, so geben wir die Beschreibung derselben im folgenden wieder.

Digitized by Google

Die einzelnen Teile des Apparates sind aus der Zeichnung erklärlich. (Fig. 5 bis 9).

Anweisung für die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit mittels des beglaubigten Probers.

I. Vorbereitungen.

1. Wahl des Arbeitsraumes.

Für die Untersuchung des Petroleums ist ein möglichst zugfreier Platz in einem Arbeitsraum von der mittleren Temperatur bewohnter Zimmer zu wählen.

Als mittlere Temperatur gilt eine solche von 21 ° C.

Fig. 5.

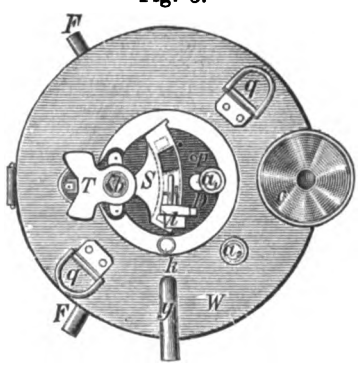


Fig. 6.

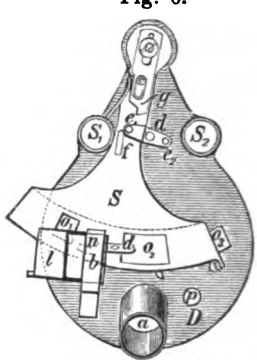


Fig. 7.

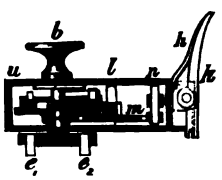
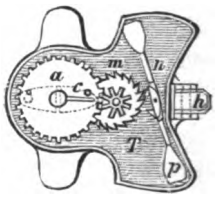


Fig. 8.



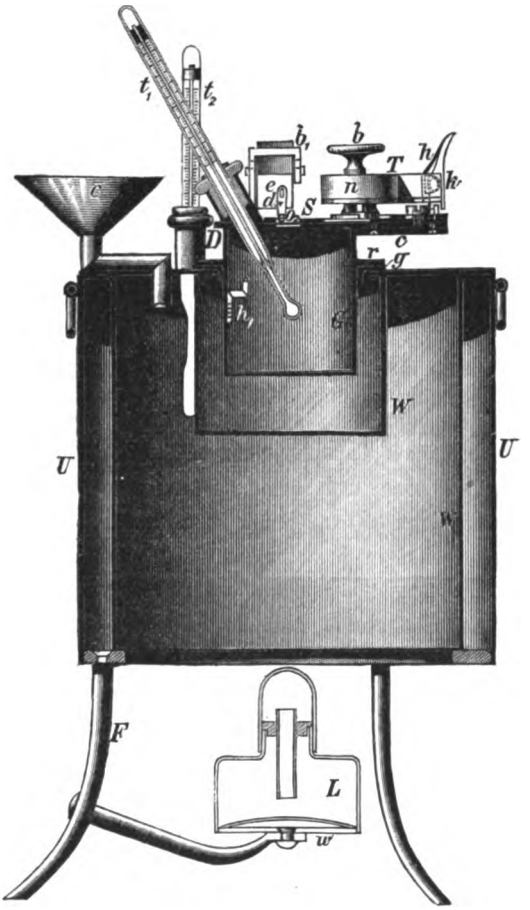
2. Entnahme und Aufbewahrung der Petroleumproben.

Vor Entnahme der Petroleumproben aus den Lagerfässern hat man sich zu vergewissern, dass der Inhalt der letzteren genügend durchgemischt worden ist. Liegt die Vermutung vor, dass dies nicht geschehen ist, und lässt sich die Durchmischung nicht sofort nachholen, so ist mittels eines Hebers aus dem oberen und dem unteren

Digitized by Google

Teil des Fasses je eine Probe zu entnehmen; beide Proben sind dann in einen verschliessbaren Behälter zu giessen und durcheinander zu schütteln.

Fig. 9.



Abelscher Testprober.

Die Petroleumproben sind bis zum Beginn der Untersuchung in geschlossenen Behältern innerhalb des Arbeitsraumes aufzubewahren.

3. Ablesung des Barometerstandes und Festsetzung des Wärmegrades, bei welchem das Proben zu beginnen hat.

Vor Beginn der Untersuchung wird der Stand des im Umschlusskasten des Apparates angebrachten Metallbarometers oder eines geeigneten im Arbeitsraum befindlichen Quecksilberbarometers in ganzen

Digitized by Google

Millimetern abgelesen und auf Grund desselben aus nachfolgender Tafel derjenige Wärmegrad des Petroleums (s. Nr. 12) ermittelt, bei welchem das Proben durch das erste Oeffnen des Schiebers zu beginnen hat.

Bei einem Barometerstande					erfolgt der Beginn des Probens
von 685	bis einschliesslich	695 mm			bei + 14,0° C.
von mehr als 695	„	„	705	„	„ 14,0
„ „ „ 705	„	„	715	„	„ 15,0
„ „ „ 715	„	„	725	„	„ 15,5
„ „ „ 725	„	„	735	„	„ 16,0
„ „ „ 735	„	„	745	„	„ 16,0
„ „ „ 745	„	„	755	„	„ 16,5
„ „ „ 755	„	„	765	„	„ 17,0
„ „ „ 765	„	„	775	„	„ 17,0
„ „ „ 875	„	„	785	„	„ 17,5

4. Ermittelung des massgebenden Entflammungspunktes.

Weicht der gemäss Nr. 3 gefundene Barometerstand von dem in § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 bezeichneten Normalbarometerstande (760 mm) um mehr als $2\frac{1}{2}$ mm nach oben oder unten ab, so ist noch derjenige Wärmegrad zu ermitteln, welcher gemäss § 2 Absatz 2 daselbst bei dem jeweiligen Barometerstande dem Normalentflammungspunkte (21° C. bei 760 mm) entspricht und massgebend ist. Zu diesem Zwecke sucht man in der obersten Zeile der Umrechnungstabelle (S. 357) die der Höhe des beobachteten Barometerstandes am nächsten kommende Zahl auf und geht in der mit dieser Zahl überschriebenen Spalte bis zu der durch einen leeren Raum oberhalb und unterhalb hervorgehobenen Zeile hinab. Die Zahl, auf welche man in dieser Zeile trifft, bezeichnet den massgebenden Wärmegrad, unter welchem das Petroleum entflammbare Dämpfe nicht abgeben darf, wenn es nicht den Beschränkungen in § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterliegen soll. (Beispiele: Zeigt das Barometer einen Stand von 742 mm, so liegt der massgebende Wärmegrad bei 20,3° C., zeigt es jedoch 744 mm, so liegt derselbe bei 20,5° C.)

5. Aufstellung des Probers.

Nach Ausführung der in Nr. 3 und 4 vorgeschriebenen Ermittelungen wird der Prober, zunächst ohne das Petroleumgefäss, auf einer ebenen und horizontalen Tischplatte so aufgestellt, dass die rote Marke des in den Wasserbehälter eingehängten Thermometers sich nahezu in gleicher Höhe mit den Augen des Untersuchenden befindet.

Digitized by Google

6. Füllung des Wasserbehälters und Vorwärmung des Bades.

Hierauf wird der Wasserbehälter durch den Trichter mit Wasser von + 50 bis + 52° C. soweit gefüllt, dass dasselbe anfängt, durch das Abflussrohr abzulaufen.

Ist Wasser von der erforderlichen Wärme anderweitig nicht zu beschaffen, so kann man den Wasserbehälter des Probers selbst, unter Anwendung der beigegebenen Spirituslampe oder eines Gasbrenners oder dergl. dazu benützen, das Wasser vorzuwärmen. Bei dieser Art der Vorwärmung ist aber jedenfalls eine Ueberhitzung des Tragringes an dem Dreifusse zu vermeiden.

7. Füllung der Zündungslampe.

Die mit einem rund geflochtenen Dochte versehene Zündungslampe wird mit loser Watte angefüllt und so lange Petroleum auf die Watte gegossen, bis diese und der Docht sich gehörig vollgesogen haben. Hierauf wird der nicht angesogene Ueberschuss an Petroleum durch Auftupfen mit einem Tuch entfernt, die Watte aber in der Lampe belassen. Die Mündung der Dochttülle ist zugleich von etwa anhaftendem Russe zu befreien.

8. Reinigung des Petroleumgfässes und seines Deckels, sowie des zugehörigen Thermometers: Behandlung des Petroleums unmittelbar vor der Einfüllung.

Das Petroleumgefäss und sein Deckel nebst zugehörigem Thermometer werden nunmehr, jedes für sich, gut gereinigt und erforderlichenfalls mit Fliesspapier getrocknet.

Der Schluss der Vorbereitungen besteht darin, dass das Petroleum, falls seine Temperatur (s. Nr. 2) nicht mindestens 2 Grad unter dem gemäss Nr. 3 ermittelten Wärmegrade liegt, bis zu 2 Grad unter letzterem abgekühlt wird. Das Gefäss ist auf dieselbe Temperatur zu bringen, wie das Petroleum, und, falls es zu diesem Zwecke in Wasser getaucht wurde, aufs neue sorgfältig zu trocknen.

II. Das Proben.

9. Erwärmung des Wasserbades auf + 54,5 bis 55° C.

Nach Beendigung aller Vorbereitungen und nach genügender Vorwärmung des Wasserbades wird dieses mit Hilfe der Spirituslampe

Digitized by Google

auf den durch eine rote Marke an dem Thermometer des Wasserbehälters hervorgehobenen Wärmegrad von + 54,5 bis + 55° C. gebracht.

10. Befüllung des Petroleumgefässes und Aufsetzung des Deckels.

Inzwischen wird das Petroleum mit Hilfe der Glaspipette behutsam in das Gefäss so weit eingefüllt, dass die äusserste Spitze der Füllungsmarke sich eben noch über den Flüssigkeitsspiegel erhebt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke liegenden Seitenwandungen des Gefässes ist unter allen Umständen zu vermeiden; sollte sie trotz aller Vorsicht erfolgt sein, so ist das Gefäss sofort zu entleeren, sorgfältig auszutrocknen und mit frischem Petroleum zu befüllen. Etwaige an der Oberfläche des Petroleums sich zeigende Blasen werden mittels der frischen Kohlenspitze eines eben ausgebrannten Streichhölzchens vorsichtig entfernt.

Unmittelbar nach der Einfüllung wird der Deckel auf das Gefäss gesetzt.

11. Einhängung des Petroleumgefässes.

Das befüllte Petroleumgefäss wird hierauf mit Vorsicht und ohne das Petroleum zu schütteln, in den Wasserbehälter eingehängt, nachdem konstatiert ist, dass der Wärmegrad des Wasserbades + 55° C. beträgt. Die Spirituslampe wird nach dieser Konstatierung ausgelöscht.

Hatte die Wärme des Wasserbades 55° C. bereits überschritten, so ist sie durch Nachgiessen kleiner Mengen kalten Wassers in den Trichter des Wasserbehälters bis auf 55° C. zu erniedrigen.

12. Entzündung des Zündflämmchens und Aufzug des Triebwerkes.

Nähert sich die Temperatur des Petroleums in dem Petroleumgefässe dem gemäss Nr. 3 ermittelten Wärmegrade, so brennt man das Zündflämmchen an und reguliert dasselbe dahin, dass es, seiner Grösse nach, der auf dem Gefässdeckel befindlichen weissen Perle ungefähr gleichkommt. Ferner zieht man das Triebwerk auf, indem man den Knopf desselben in der Richtung des darauf markierten Pfeiles bis zum Anschlag dreht.

13. Das eigentliche Proben.

Sobald das Petroleum den für den Anfang des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erreicht hat, drückt man mit der Hand gegen den Auslösungshebel des Triebwerks, worauf der Drehschieber seine

Digitized by Google

langsame und gleichmässige Bewegung beginnt und in 2 vollen Zeitsekunden beendet. Während dieser Zeit beobachtet man das Verhalten des der Oberfläche des Petroleums sich nähernden Zündflämmchens. Nachdem das Triebwerk zur Ruhe gekommen, wird es sofort von neuem aufgezogen, und man wiederholt die Auslösung des Triebwerks und den Zündungsversuch, sobald das Thermometer im Petroleumgefäss um einen halben Grad weiter gestiegen ist. Dies wird von halbem zu halbem Grad so lange fortgesetzt, bis eine Entflammung erfolgt.

Das Zündflämmchen wird sich besonders in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier etwas vergrössern, doch bezeichnet erst das blitzartige Auftreten einer grösseren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, das Ende des Versuchs und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

Derjenige am Thermometer t_1 abgelesene Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung zum letzten Male, d. h. mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegung gesetzt wurde, verbessert um den dem Prober eigentümlichen und auf demselben verzeichneten Fehler,

d. i. . . . . um . . . . . ° C.,

bezeichnet den Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

III. Wiederholungen des Probens und Schluss der Prüfungen.

14. Wiederholung des Probens.

Nach der Beendigung des ersten Probens ist die Prüfung in der vorbeschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor lässt man den erwärmten Gefässdeckel abkühlen, während dessen man das Petroleumgefäss zu entleeren, im Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat.

Auch das in das Gefäss einzusenkende Thermometer und der Gefässdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefässes sorgfältig mit Fliesspapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen.

Vor der Einsetzung des Gefässes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf + 55° C. erwärmt.

Digitized by Google

15. Anzahl der erforderlichen Wiederholungen.

Ergibt die wiederholte Prüfung einen Entflammungspunkt, welcher um nicht mehr als einen halben Grad von dem zuerst gefundenen abweicht, so nimmt man den Mittelwert der beiden Zahlen als den scheinbaren Entflammungspunkt an, d. h. als denjenigen Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten 1 Grad oder mehr, so ist eine nochmalige Wiederholung der Prüfung erforderlich. Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen sich grössere Unterschiede als $1^1/_2$ Grad nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswert aus allen drei Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

Sollten ausnahmsweise sich stärkere Abweichungen zeigen, so ist, sofern es sich nicht um sehr leichtes, beim ersten Oeffnen des Schiebers entflammtes und deshalb unzweifelhaft zu verwerfendes Petroleum handelt, die ganze Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit zu wiederholen. Vorher ist jedoch der Prober und die Art seiner Anwendung einer gründlichen Revision zu unterziehen. Dieselbe hat sich wesentlich auf die Richtigkeit der Aufsetzung des Gefässdeckels, der Einsenkung des Thermometers in das Gefäss und der Einhängung der Zündungslampe, sowie auf die hinreichende Ausführung der Reinigung aller einzelnen Apparatteile zu erstrecken.

16. Schluss.

Ist der, gemäss Nr. 15 gefundene, dem Mittelwerte der wiederholten Untersuchungen entsprechende Entflammungspunkt niedriger als der gemäss No. 4 ermittelte massgebende Entflammungspunkt, so ist das untersuchte Petroleum den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterworfen.

Will man noch denjenigen Entflammungspunkt ermitteln, welcher bei Zugrundelegung des normalen Barometerstandes (760 mm) an die Stelle des unter dem jeweiligen Barometerstande gefundenen Entflammungspunktes treten würde, so sucht man zunächst in der, dem letzteren Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle (S. 357) diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. Hiebei werden Bruchteile von einem halben Zehntel oder mehr für ein volles Zehntel gerechnet, geringere

Digitized by Google

Umrechnungstabelle zur Ermittelung des massgebenden Entflammungspunktes und zur Umrechnung des bei irgend einem Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern																											
650	**655**	**660**	**665**	**670**	**675**	**680**	**685**	**690**	**695**	**700**	**705**	**710**	**715**	**720**	**725**	**730**	**735**	**740**	**745**	**750**	**755**	**760**	**765**	**770**	**775**	**780**	**785**
Entflammungspunkte nach Graden des hundertteiligen Thermometers																											
15,5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,0	16,1	16,2	16,3	16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,0	17,1	17,2	17,3	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,0	18,1	18,2	18,3	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	**25,0**	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

Digitized by Google

Bruchteile aber unberücksichtigt gelassen. In der Zeile, in welcher die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (der Spalte der fettgedruckten Zahlen). Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normalbarometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an.

Die Bestimmung der Entzündungstemperatur erfolgt am besten in einem offenen Tiegel, wobei das Erhitzen mittels eines Sandbades sehr langsam vor sich gehen muss.

Was die bestehenden gesetzlichen Verordnungen bezüglich der Entflammungstemperatur von Petroleum anbelangt, so sind sie meistens zu einer Zeit entstanden, als das Petroleum erst auf dem Markt als neues Beleuchtungsmittel erschien. Der hochentwickelte Stand unserer Industrie gestattet jetzt, viel höhere Anforderung zu stellen und für die Sicherheit der Konsumenten viel mehr zu sorgen.

Fast alle diesbezüglichen Verordnungen der meisten Länder sind darum revisionsbedürftig.

Die in England zu diesem Zweck einberufene Enquete hat einen Widerhall bei verschiedenen Fachgenossen hervorgerufen, welchen wir eine Reihe aufklärender Beiträge verdanken, so z. B. von Lobry de Bruyn[1]), Kast und Rose[2]), Zaloziecki[3]), Kissling[4]), Aisinman[5]), Schweitzer[6]), Dennstedt[7]) u. a. Die von A. Spencer[8]) ursprünglich vertretene Ansicht, dass die Feuergefährlichkeit des Petroleums einzig und allein in der schlechten Lampenkonstruktion zu suchen ist, hat derselbe nunmehr fallen gelassen und eine Erhöhung des Testpunktes von 73° F. (Abel) auf 120° F. (Abel) vorgeschlagen. Leider ist bis jetzt eine objektive Haltung der verschiedenen Fachkollegen in dieser wichtigen Frage nicht zu konstatieren. Die Erhöhung des Testpunktes ist für die Petroleumindustrie von tief einschneidender Bedeutung, da sie einem eventuellen Ausfall von einigen, wenn auch nur wenigen Prozenten der Dividende gleichkommt; und wo Geldinteressen im Spiele sind, da gelangt man nur sehr schwierig zu einer aufrichtigen objektiven Meinung.

[1]) Lobry de Bruyn, Chem. Ztg. 1896, p. 26.
[2]) Kast u. Rose, Dingl. p. J. 1896, 300, p. 4.
[3]) Zaloziecki, Chem. Ztg. 1896, 821, 837.
[4]) Kissling, Chem. Ztg. 1896, 858.
[5]) Aisinman, Chem. Ztg. 1896, 396.
[6]) Schweitzer, Chem. Revue 1897, 33.
[7]) Dennstedt, Chem. Ztg. 1896, 637.
[8]) Englische Parlamentskommission vom Jahre 1894.

Digitized by Google

Wenn man auch zugeben muss, dass die Konstruktion der Lampen einen nicht zu unterschätzenden Faktor bildet, so ist und bleibt in erster Linie doch die Höhe der normierten Entzündungstemperatur für die Frage der Feuergefährlichkeit des Petroleums ausschlaggebend und kann man diese Thatsache durch keine noch so geistreichen Sophismen aus der Welt wegdisputieren!

Bei der Frage über die gesetzliche Normierung des Testpunktes von Petroleum muss vor allem das humanitäre Prinzip die Oberhand gewinnen, wenn auch manches Privatinteresse dabei etwas zu kurz kommen sollte.

Die Erhaltung des menschlichen Lebens und Schutz des nationalen Vermögens dünken uns zu wichtig, um sie einer Dividende zu opfern!

Eine Verschlechterung des Petroleums ist infolge der Erhöhung des Testpunktes von Petroleum nicht zu befürchten. Die Konkurrenz wird hier, wie in so manchen anderen Fällen, den natürlichen Regulator bilden.

Jedenfalls ist es durchaus verfehlt, wenn man, wie es z. B. auf der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Bayreuth von Neufeld geschehen ist, der Erhöhung des Flammpunktes eine Verschlechterung der Qualität von Petroleum zuschreibt. Ein post hoc ist noch lange kein propter hoc. Der Zugabe schwerer hochzündlicher Produkte, die allein die Schuld an der Verschlechterung des Petroleums tragen, kann man nur dann steuern, wenn eine gesetzliche Grenze für den Gehalt an über 270° siedenden Bestandteilen eingeführt wird.

Wohl kann und darf eine Gesetzgebung eingreifen, wenn die Sicherheit des Lebens in Frage steht, doch würde sie das ihr natürlich gesteckte Ziel überschreiten, wollte sie sich in die Bestimmung der Qualität von Handelswaren — mit Ausnahme der Lebensmittel — mischen. So ist ein Eingreifen der Staaten hier kaum zu erwarten.

Es werden nach Erhöhung des Testpunktes nach wie vor verschiedene Sorten von Brennölen existieren, den Bedürfnissen des einzelnen Konsumenten entsprechend, jeder Konsument wird aber die Beruhigung haben, ein wirkliches Sicherheitsöl zu haben.

Der von den meisten amerikanischen Staaten eingeführte Test für das im Inlande zu konsumierende Petroleum beträgt ca. 40° C. (Abel); für die Exportware ist in Amerika kein bestimmter Testpunkt vorgeschrieben. Das hat zur Folge, dass die Amerikaner ihr bestes Produkt im Heimatlande lassen und nach Europa, dank den mangel-

Digitized by Google

haften Gesetzesbestimmungen, das ausführen, was sie zu Hause nicht verbrauchen dürfen.

Soll etwa Europa eine Steuer für die Amerikaner an die Petroleumkrösusse entrichten?

Die für eine Erhöhung des Testpunktes von Petroleum eintretenden Fachleute beanspruchen einen Test von 40° C. (Abel), eine Temperatur, die, wenn auch nicht die absolute, so doch die relativ höchste Sicherheit bietet.

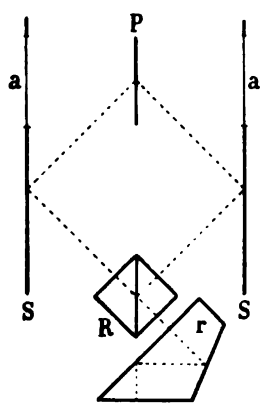
Zaloziecki empfiehlt den Schwerpunkt bei der gesetzlichen Regulierung der Frage nicht auf die Entflammungstemperatur, sondern auf die Entzündungstemperatur zu verlegen.

Da jedoch auch nach seinen Berechnungen die zur Sicherheit notwendige Temperatur ca. 35 bis 40° betragen muss, die Differenz jedoch zwischen dem Entflammungspunkt und dem Entzündungspunkt sehr gering (ca. 2°) ist, so kann man meiner Ansicht nach den Normaltest mit 40° C. (Abel) ohne weiteres annehmen.

Die Bestimmung der Leuchtkraft.

In einer seiner Publikationen über die Wertbestimmung von Petroleum schreibt Kissling der photometrischen Prüfung desselben eine untergeordnete Rolle zu. Meiner Ansicht nach ist die Ermittelung der Leuchtkraft eines Petroleums eine der wichtigsten Bestimmungen und Kriterien für die Güte eines Petroleums.

Fig. 10.



Eine der ersten Untersuchungen bei einer beliebigen Lichtquelle ist die Ermittelung der Leuchtkraft derselben, welche in dem Verhältnis der Lichteinheiten zu dem Materialkonsum, sowie in der Berücksichtigung aller das Leuchten begleitenden Faktoren, wie ruhiges, russfreies, ziemlich geruchloses Brennen u. a. besteht.

Wenn auch die Art der Lampenkonstruktion und des Dochtes von bestimmtem Einfluss sind, so ist doch bei ein und derselben Lampe bei der photometrischen Prüfung die Leuchtkraft verschiedener Petroleumsorten leicht zu ermitteln. Bei Benützung derselben Lampe und desselben Dochtes sind die Einflüsse konstant und haben dann auf das ermittelte vergleichende Resultat keinen bedeutenden Einfluss.

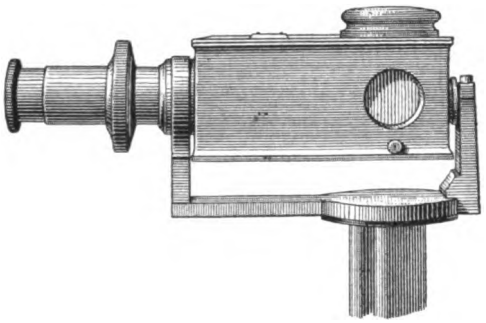
Digitized by Google

Zu den Brennversuchen ist eine Lampe der einfachsten Konstruktion zu wählen, bestehend aus einem genau dimensionierten Glasbehälter, welcher zur Aufnahme der für die Versuchsdauer notwendigen Menge Petroleum ausreichend ist, einem gewöhnlichen 14-Linienbrenner[1]) und einem Lampencylinder von bestimmtem Durchmesser und Höhe.

Der gewöhnliche Bunsensche Photometer liefert zu ungenaue Resultate, um für allgemeinen Gebrauch vorgeschlagen werden zu können. Wir möchten den seit langer Zeit in den Elektrizitätswerken bereits benützten Photometer von Lummer und Brodhun (Fig. 10, 11, 12) empfehlen.

Der Photometerkopf nach Lummer und Brodhun kommt an Stelle des gewöhnlichen Fettfleckes im Bunsenschen Photometer. Alle

Fig. 11.



Photometerkopf von Lummer und Brodhun.

Fig. 12.

übrigen Teile, wie die Skala, welche die direkte Ablesung der Lichtstärken etc. ermöglicht, bleiben unverändert.

Die Konstruktion des Photometerkopfes zeigt schematisch Fig. 10, während die Fig. 11 die äussere Eorm vergegenwärtigt. Die Ablenkung der aus dem Prismenpaar R austretenden Strahlen in die Achse des Instrumentes erfolgt in einfachster Weise durch Einschaltung eines Reflexionsprismas r von geeigneter Beschaffenheit. An diesem Instrument ist dann ferner, um ein Eintreten des Staubes in das Innere zu verhindern, und namentlich, um die Prismenflächen davor zu schützen, die Einrichtung getroffen, dass an jeder Innenseite des Gehäuses, und

[1]) Um der zur Verbrennung notwendigen Luftmenge für Petrole verschiedener Provenienz Rechnung zu tragen, kann man die von Engler vorgeschlagenen ausprobierten Brenner zur Annahme empfehlen, und zwar für amerikanisches (überhaupt leichteres Brennöl) den Kosmos-Rundbrenner von Wild u. Weisel in Berlin, für kaukasisches (und überhaupt schwerere Brennöle) den Brenner von Schuster u. Bauer dortselbst.

Digitized by Google

zwar in der ganzen Länge desselben, ein Glasspiegel S eingeschoben ist, dessen Belegung an den, den Oeffnungen a des Gehäuses entsprechenden Stellen entfernt worden ist. Sind die beiden Innenflächen parallel der Mittelebene des Photometerkopfes hergestellt und von derselben in gleicher Entfernung, so haben die Spiegel die richtige Stellung von selbst. Es befindet sich dann noch an den Seitenwänden je ein kleiner Knopf k. Durch Drehung desselben kann eine kleine Centrierungsscheibe c (Fig. 12) bis in die Mitte der Oeffnung a eingeklappt werden. Dieselbe dient zur richtigen Aufstellung der Lichtquellen in der optischen Achse des Photometers. Es muss der Schatten dieses Scheibchens genau auf die Mitte des Photometerschirmes fallen, und die zu photometrierenden Lichtquellen müssen so lange gehoben oder gesenkt oder seitlich verschoben werden, bis dieses der Fall ist. Beim Photometrieren selbst werden die Scheibchen natürlich wieder zurückgeklappt [1]).

Als Lichteinheit ist die Hefnersche Amylacetatlampe zu empfehlen.

Die Beobachtung wäre jede Stunde vorzunehmen und die Versuchsdauer soll 6 bis 8 Stunden betragen. Der Petroleumkonsum pro Lichteinheit und Stunde wird ermittelt, indem man eine abgewogene Menge Petroleum zum Versuch nimmt und nach beendigtem Versuch dasselbe zurückwiegt.

Hand in Hand mit obigen Versuchen geht die Bestimmung der Flammenhöhe, der Farbe des Lichtes und die Bestimmung der Verkohlung des Dochtes. Bei einem guten Petroleum muss die Flammenhöhe während der ganzen Versuchsdauer ziemlich konstant bleiben und die Farbe des Lichtes möglichst weiss sein.

Aufstieg im Dochte.

Die Arbeiten von Engler [2]), Engler und Levin [3]), v. Stepanow [4]) u. a. haben gezeigt, dass der Oelzufluss zur Flamme vom spezifischen Gewichte des Oeles nicht direkt abhängig ist, dem Quadrat der Kapillaritätskonstante direkt, dem Reibungswiderstand des Oeles umgekehrt proportional ist.

---

[1]) Diese Photometer werden von dem optischen Institut A. Krüss in Hamburg mit besonderer Exaktheit ausgeführt.

[2]) Engler, Deutsches Erdöl, p. 44.

[3]) Dingl. p. J. 261, p. 82.

[4]) Stepanow, Chem. Ztg. 1895, Repert. 318.

Digitized by Google

Die Kapillaritätskonstante ist für verschiedene Mineralöle gleichen Ursprungs dem spezifischen Gewichte derselben proportional. Der innere Reibungswiderstand verschiedener Mineralöle ist sehr verschieden, demnach für Leuchtöle charakteristisch. Der innere Reibungswiderstand für Oele gleichen Ursprungs wächst mit dem spezifischen Gewicht und sinkt mit der Temperaturerhöhung. Bei gleichem spezifischem Gewichte ist der innere Reibungswiderstand des Petroleums z. B. aus Baku kleiner, als der des amerikanischen. Dieser Umstand gestattet somit aus dem Bakuer Rohöl ein schwereres Petroleum zu erzeugen als aus dem amerikanischen. Die Querschnittfläche, die in dem Dochte vom Oele erfüllt ist, ändert sich mit der Höhe des gedachten Querschnittes, und zwar wird sie kleiner, je höher der Docht ist. In lockeren Dochten geht diese Aenderung schneller, in dichten langsamer vor sich. Die unteren Teile eines lockeren Dochtes nehmen mehr Oel auf, als die eines dichten. Die Geschwindigkeit des Aufsteigens des Oeles hängt von der ganzen Steighöhe und vom Durchmesser der Kapillare ab. Jede Höhe h entspricht nur einer Kapillare, in der die maximale Geschwindigkeit der Oelsteigung beobachtet wird. Sie entspricht derjenigen Kapillare, in der das Oel auf die Höhe von 2h steigen kann.

Die Ermittelung der Schnelligkeit des Oelaufstieges im Dochte könnte in der Weise ausgeführt werden, dass man einen leicht transparent werdenden Docht der Höhe nach in gleichmässige Felder von je 5 cm einteilt, denselben in das zu untersuchende Oel eintaucht und dann die Zeit beobachtet, während welcher der Aufstieg vor sich geht.

Bestimmung des Schwefelgehaltes.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum hat Heusler [1]) die ursprüngliche Methode von Allen [2]) dahin modifiziert, dass er eine Oxydation mittels Kaliumpermanganat vorgeschlagen hatte.

Eine weitere Ausbildung hat die Methode durch die fast gleichzeitigen und unabhängigen Arbeiten von Engler [3]) und Kissling [4]) erfahren.

Beide Methoden beruhen auf der Verbrennung von Petroleum auf einer kleinen Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Ab-

[1]) Heusler, Zeitschr. f. angew. Chemie. 1895, p. 10.
[2]) Allen, Benedikt, Analyse der Fette und Oele.
[3]) Engler, Chem. Ztg. 1896, **20**, p. 197.
[4]) Kissling, Chem. Ztg. 1896, **20**, 199.

Digitized by Google

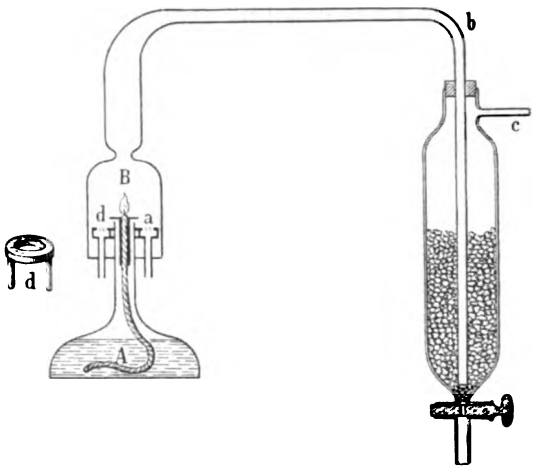
sorption derselben durch ein Lösungsmittel. Engler verwendet dazu eine Lösung von Br in Kalilauge oder Kaliumcarbonat. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gefällt.

Kissling verwendet statt Kaliumcarbonat eine 5 %ige Kaliumpermanganatlösung.

Da die Methode von Engler, wie alle anderen dieses Forschers sich durch besondere Exaktheit auszeichnet, so möchten wir ihr den Vorzug vor der Kisslingschen geben. Den Apparat und die Arbeitsweise beschreibt Engler wie folgt:

A ist ein kleiner Petroleumbehälter mit Docht und Dochthülse a, B ein Lampencylinder, der sich in einer angeschmolzenen Röhre b bis zum Boden des Absorptionsbehälters C fortsetzt. Letzterer ist mit

Fig. 13 u. 14.



Englerscher Apparat für Schwefelbestimmung.

ausgesiebten, etwa erbsengrossen Glasstückchen oder mit entsprechenden Stücken eines Glasstabes gefüllt, hat oben am Halse ein mit Aspirator zu verbindendes Saugrohr e und endigt unten steil trichterartig in einem Helmansatz; das Lampencylinderrohr sitzt luftdicht mittels Korkstopfen in C. Lampencylinder B ist auf den Hals von A mittels Korks aufgesetzt, in welch letzterem die Metallkapsel d so befestigt ist, dass die durch die beiden Röhrchen angesaugte Luft sich in dem ringförmigen Raum desselben verbreitet und durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochte Metallsieb gleichmässig verteilt zur Flamme tritt. Der kleine Petroleumbehälter fasst ca. 100 ccm Petroleum und

Digitized by Google

zeigt absichtlich den breiten Querschnitt, damit während des Brennens das Niveau des Oeles nicht zu sehr wechselt und gleichmässiges Brennen stattfindet. Abstand des Flämmchens vom Boden 9 cm. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 5%ige Pottaschelösung, die bis zur schwachen Gelbfärbung mit Br versetzt und durch mehrtägiges Stehen oder kurzes Durchleiten von Luft wieder vollständig entfärbt ist. Eine solche Lösung absorbiert und oxydiert die schweflige Säure der Verbrennungsgase ausgezeichnet, ist leicht vollkommen schwefelfrei zu erhalten und bietet nicht mehr die Gefahr, durch Bildung von Bromdämpfen Kautschuk etc. anzugreifen. Ausserdem ist der Apparat noch so eingerichtet, dass die Gase vor ihrer Absorption nur mit Glas in Berührung kommen. 20 ccm der Flüssigkeit genügen zur Beschickung des Absorptionsglases.

Die Arbeit mit dem Apparat ist sehr einfach. Man füllt den Behälter mit dem Oel, wägt, entzündet den Docht, setzt den Cylinder über und aspiriert die Luft gerade so rasch hindurch, dass das Oelflämmchen ohne zu russen brennt. Zu heftiges Saugen muss vermieden werden, damit nicht Absorptionsflüssigkeit mit fortgerissen wird. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Aspirator noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden. Da in den Laboratoriumsräumen die Luft schon oft schwefelhaltig ist, zumal man Gas brennt, so verbindet man die beiden Zuleitungsröhren bei d mittels eines T-Stückes mit einer Luftzuleitungsröhre, die nach dem Freien kommuniziert, so dass nur reine Luft eingeführt wird. Binnen etwa 5 Stunden, wobei eine besondere Aufsicht unnötig ist, verbrennen 10 bis 12 g Oel, eine genügende Menge für alle Petrole, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Nach besagtem Versuch wird der Oelbehälter zurückgewogen, dadurch der Oelverbrauch bestimmt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäss durch Oeffnen des Hahnes abgelassen, zum Ausspülen wieder ca. 20 ccm Wasser hineingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch 1- oder 2mal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die nur ca. 1 g Kalisalz enthält und in der man die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat bestimmt.

Die mit diesem Apparat vorgenommenen vergleichenden Versuche fallen bis in die Tausendstel genau aus.

Die von Engler ausgeführten Versuche ergaben, dass durchschnittlich der Schwefelgehalt von Brennpetroleum sehr gering ist, und beträgt die Menge des Schwefels, welcher beim Brennen einer Erdöl-

Digitized by Google

lampe während einer ganzen Stunde in die Zimmerluft gelangt, bei Verwendung z. B. eines 14-Linienbrenners mit rund 50 g stündlichem Oelverbrauch nur 0,01 bis 0,02 g, ausnahmsweise bis 0,035 g Schwefel, das ist also höchstens so viel wie eines unserer alten Schwefelhölzer, von denen ein Stück 0,025 und 0,035 Schwefel enthält, beim Abbrennen liefert.

Setzt man mit Engler die zulässige Grenze für Schwefel auf 0,07 %, so bleibt man immer noch erheblich hinter derjenigen, welche man in England für das Leuchtgas vorgeschrieben hat. Dort sind für 1000 Kubikfuss Gas höchstens 25 Grains Schwefel gestattet, d. i. für 1 cbm 0,57 g Schwefel. Es dürfen also in England mittels eines gewöhnlichen Schnittbrenners mit 9 l Gasverbrauch pro 1 Kerzenstunde für je 100 Kerzen in 1 Stunde 0,513 g Schwefel verbrennen. Bei einem Petroleumverbrauch von 3,5 g pro Kerze und Stunde beträgt aber die Schwefelmenge unter der Voraussetzung von 0,035 % Schwefelgehalt des Oeles pro 100 Kerzen in 1 Stunde nur 0,1225 g, bei dem Maximalgehalt von 0,07 % erst 0,245 g Schwefel, d. i. erheblich weniger als bei gutem Leuchtgas und nicht die Hälfte der Schwefelmenge, die in England für das Leuchtgas noch gestattet ist.

Raffinationsgrad des Petroleums.

Die seitens verschiedener Autoren, wie Markoffnikow, Lissenko[1]), Charitschkow[2]) u. a. angezweifelte Notwendigkeit der chemischen Reinigung der Petroleumdestillate mittels konzentrierter Schwefelsäure, haben durch die Arbeiten von Ostrejko[3]) eine ausreichende Widerlegung gefunden. Auf Grundlage seiner Versuche kam Ostrejko[4]) zu den Schlüssen, dass die mit Schwefelsäure behandelten Petroldestillate bedeutend lichter sind, einen angenehmeren Geruch besitzen, an der Luft zweimal weniger oxydieren, dreimal langsamer nachtrüben und dreimal langsamer eine bestimmte Luftmenge absorbieren, als die bloss mit Natronlauge behandelten.

Die Umstände, dass mit Schwefelsäure gereinigte Leuchtöle an der Luft weniger oxydierbar sind und dass in derart behandelten Produkten weniger Erdölsäuren entstehen, beweisen, dass bei der Schwefelsäurereinigung auch solche Substanzen aus dem Petroleum entfernt werden, welche zur Bildung von Erdölsäuren geneigt sind. Ausser-

[1]) Lissenko, Chem. Ztg. Repert. 1893, **17**, p. 232.
[2]) Charitschkow, Труды Бак. Отд. Импер. Росс. Техн. Общ. 1895, **10**, 1, p. 39.
[3]) Ostrejko, Труды Бак. Отд. Импер. Росс. Техн. Общ. 1895, **10**, 2, p. 21.
[4]) Ibid. Труды Бак. Отд. Импер. Росс. Техн. Общ. 1895, **10**, 4, p. 19.

Digitized by Google

dem verstopfen sich die Dochte bei unraffiniertem Petroleum infolge Russbildung.

Es ist also auf die genügende Reinigung mit Schwefelsäure das Petroleum zu probieren, was am besten in der Weise geschieht, dass eine Petroleumprobe (10 ccm) in der Eprouvette mit schwacher farbloser Säure von 1,53 spez. Gew. versetzt (4 ccm) und 2 Minuten lang stark geschüttelt wird. Das abgestandene Oel soll alsdann klar bleiben und seine ursprüngliche Farbe nicht verändern. Die abgesetzte Schwefelsäure muss ebenfalls klar sein, schwach gelblich gefärbt erscheinen, keineswegs aber rot oder dunkel aussehen; es sollen darin auch keine Theerverdichtungen herumschwimmen. Das Erscheinen eines Häutchens jedoch an der Grenze der sich berührenden Flüssigkeiten darf keine Veranlassung zur Beanstandung des Petroleums geben.

Die Anwendung konzentrierter H_2SO_4 zu dieser Probe ist durchaus nicht statthaft, da, je nach der Provenienz des Petroleums und dem chemischen Charakter der Kohlenwasserstoffe desselben, Harzausscheidungen sogar trotz wiederholter Behandlung mit Oleum zu stande kommen.

Zur Bestimmung der Erdölsäuren oder des Erdölseifengehaltes in den Leuchtölen ist die sogenannte Charitschkowsche [1]) Probe zu empfehlen.

Diese Methode besteht darin, dass man eine beliebige Petroleummenge mit 6 %iger Lauge von 2° Bé. (am geeignetsten 300 ccm Oel mit 18 ccm Natronlauge) in einem ½ Literkolben mit eingeschliffenem Stöpsel auf einem Wasserbade bis 70° C. erwärmt und nachher 1 Minute lang schüttelt. Man giesst das Gemisch in einen Scheidetrichter, filtriert den abgesetzten Laugenauszug durch Fliesspapier in ein dünnwandiges Probierglas von 15 mm Durchmesser und setzt zur abfiltrierten klaren Lösung tropfenweise konzentrierte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu. Wenn sich die Flüssigkeit dabei derart trübt, dass man nach dem Anlegen der Eprouvette an einem bedruckten Bogen durch die Flüssigkeit Petitdruck nicht mehr lesen kann, so ist das Leuchtöl nicht als marktfähig zu betrachten.

Um ein vergleichendes Mass zu haben, kann auch eine Chlornatriumnormallösung mit einem Chlorgehalt von 3 mg im Liter dienen, in welcher die Trübung durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorsilberlösung hervorgerufen wurde.

In zweifelhaften Fällen muss die entstandene Trübung des Laugen-

[1]) Charitschkow, Chem. Revue 1896, **36**, 57.

Digitized by Google

extraktes mit einer Normaltrübung verglichen werden, welche in der Eprouvette von gleichem Durchmesser durch Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu einer Lösung von 1 ccm reiner Erdölsäure in 300 ccm Natronlauge von 2° Bé gebracht wurde.

Die Prüfung auf Klarheit könnte nach der Methode von Doroschenko[1]) ausgeführt werden, welche darin besteht, dass das untersuchte Leuchtöl in einem Glascylinder von 4 bis 5 cm Durchmesser klar erscheinen muss; eventuell soll eine bemerkbare schwache Trübung nach der Erwärmung auf 50 bis 70° während eines Zeitraumes von 3 Minuten innerhalb 5 Minuten nach beendigter Erwärmung verschwinden.

Erstarrungspunkt und Paraffingehalt der Leuchtöle.

Der Paraffingehalt von Petroleum hängt einerseits von dem Paraffingehalt des betreffenden Rohöles ab, aus welchem es gewonnen wurde, andererseits wird er durch die Zusammensetzung des Petroleums, d. h. durch das Ueberwiegen schwersiedender paraffinhaltiger Bestandteile im Petroleum, beeinflusst. Die Bestimmung des Paraffingehaltes ist von grosser Bedeutung bei der Beurteilung der Güte und Verwendbarkeit eines Petroleums, in keinem Fall kann aber dieser Bestimmung ein zu hoher Wert beigelegt werden, wie dies z. B. seitens H. Schweitzers[2]) und Neufelds[3]) geschehen ist. Ganz richtig bemerkt Kissling[4]) daher, dass der Nachweis, dass der Paraffingehalt bezw. der Erstarrungspunkt des Petroleums einen Massstab für die Beurteilung des Leuchtwertes desselben biete, noch nicht erbracht ist und infolgedessen eine Normierung des Paraffingehaltes noch nicht geschehen kann. Da im Petroleum mehr noch Weichparaffine als Hartparaffine vorhanden sind, welche einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben, so kann ihr Einfluss unter normalen Bedingungen nicht gross sein. Wohl leidet aber der Gebrauchswert eines Petroleums unter seinem Paraffingehalt resp. dem höheren Erstarrungspunkt. Beim Transport, beim Brennen im Freien treten dann Unzuträglichkeiten zu Tage, welche den Wert des Petroleums herabsetzen.

---

[1]) Doroschenko, Chem. Ztg. 1892, **16**, 1750.
[2]) H. Schweitzer, Chem. Ztg. 1895, **1921**.
[3]) Neufeld, Chem. Ztg. 1895, **1452**.
[4]) Kissling, Chem. Ztg. 1895, **1550**; 1985 Nr. 91.

Digitized by Google

Was die Methode zur Bestimmung des Paraffingehaltes im Petroleum anbelangt, so ist von den bereits erwähnten [1]) Methoden keine besonders geeignet, und zwar um so weniger, als die Bestimmung der Weichparaffine bei dieser Arbeitsweise infolge grosser Verluste sehr ungenau ausfällt.

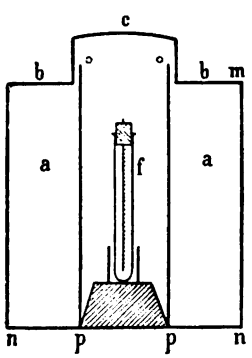
Ich möchte darum meine auch von Höland angeregte Methode als rasch und sicher empfehlen. Dieselbe beruht auf der leichten Löslichkeit von Petroleum in absolutem Alkohol und der Unlöslichkeit der Paraffine darin.

Löst man eine gewogene Petroleummenge (etwa 5 g) in 4- bis 5fachem Volumen Alkohol durch successives Zugeben von absolutem Alkohol aus einer Bürette bis zur klaren Lösung und kühlt die Lösung auf —20° C. in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, so scheiden sich sowohl die Weichparaffine wie die Hartparaffine aus. Dieselben werden bei —18° filtriert, mit abgekühltem Alkohol ausgewaschen, bis eine mit Wasser versetzte Probe des Waschalkohols nicht mehr opalisiert. (Das ist bei der dritten Waschung meistens der Fall.) Das gewaschene Paraffin trocknet man im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum konstanten Gewicht.

Die gefundenen Resultate sind sehr übereinstimmend. Ein Trocknen bei höherer Temperatur ist nicht empfehlenswert, da die Weichparaffine dadurch teilweise verflüchtigt werden.

Der Erstarrungspunkt könnte nach dem Kisslingschen [2]) Verfahren bestimmt werden.

Fig. 15.



Die nebenstehende Figur veranschaulicht die Ausführung des Apparates. Der mit einer Mischung von zerstossenem Eis und Kochsalz zu füllende Behälter a, der aus zwei konzentrischen Blechcylindern gebildet wird, umschliesst den mit dem Deckel c verschlossenen Kälteraum und wird seinerseits mit dem Deckel b verschlossen, in welchem natürlich ein dem Durchmesser des Kälteraumes entsprechendes kreisförmiges Loch ausgespart ist. d ist ein stets trocken zu erhaltender, isolierend wirkender Korkspund. Auf letzterem steht ein kleiner Blechcylinder e, in welchen das mit dem zu prüfen-

[1]) Vide p. 336—339.

[2]) Kissling, Chem. Ztg. 1895, Nr. 91.

Digitized by Google

den Oele anzufüllende cylindrische Glasgefäss f gestellt wird. In letzteres wird dann ein kleines Thermometer eingeführt, dessen Kugel ca. 1 mm über dem Boden des Glascylinders schwebt. Die Oele werden vor dem Einfüllen zweckmässigerweise auf etwa 0° abgekühlt. Man nimmt nun bei der Ausführung des Versuches das Glasgefäss in geeigneten Zeitintervallen aus dem Apparat heraus und ermittelt den Wärmegrad, bei welchem sich am Boden des Cylinders ein Anflug von Paraffinkryställchen zeigt. Die Erzielung einer Genauigkeit von $\pm 0{,}25°$ macht, einige Uebung vorausgesetzt, durchaus keine Schwierigkeit.

Schmiermitteluntersuchungen.

Die Bestimmung der Schmiermittel besteht bekanntlich darin, die schädliche Arbeit der Reibung zu vermindern.

Petroff[1]), welchem wir die Ausarbeitung der theoretischen Grundlagen für die Reibung verdanken, sagt u. a.:

„Zur Lösung sämtlicher Fragen über Reibung genügt es, die richtige Abhängigkeit des Reibungskoëffizienten sowohl von den Eigenschaften des Schmiermaterials, als auch von anderen Umständen, welche auf diesen Koëffizienten von Einfluss sind, zu ermitteln. . . Der Einfluss der schmierenden Flüssigkeit hängt jedoch wesentlich ab von der inneren Reibung der Flüssigkeit selbst und von ihrer äusseren Reibung mit starren Körpern, und deshalb erfordert die Lösung der Frage über die Wirkung der Schmieröle auf den Reibungskoëffizienten die Kenntnis der feststehenden Gesetze der inneren Reibung der Flüssigkeiten, d. h. der Reibung der Teile der Flüssigkeiten untereinander und der äusseren Reibung der Flüssigkeiten mit starren Körpern an ihren gegenseitigen Berührungsflächen."

Diese Gesetze fasst Petroff folgendermassen zusammen: Der Reibungskoëffizient für reichlich geschmierte Maschinenteile, in welchen das Aneinanderpassen der Reibungsflächen einen hohen Genauigkeitsgrad besitzt, ist:

1. dem Koëffizienten der inneren Reibung des flüssigen Schmiermittels bei der Temperatur der Schmierschicht und
2. der relativen Geschwindigkeit der sich reibenden Teile direkt und
3. der wirklichen mittleren Dicke der zwischen den Reibungsflächen befindlichen Schmierschicht und

[1]) N. Petroff, Neue Theorie der Reibung. Verlag von Voss 1887.

Digitized by Google

4. dem pro Flächeneinheit der Berührungsfläche ausgeübten Drucke umgekehrt proportional.

Unter obigen Gesichtspunkten kann als gutes Schmiermittel nur dasjenige betrachtet werden, welches als Medium zwischen gegeneinander gleitenden Flächen, auch bei der stärksten Tendenz der letzteren, sich einander zu nähern, eine genügende die Reibung verhindernde Schicht behält und dessen innere Reibung geringer ist, als die Reibung bei unmittelbarer Berührung der festen Flächen.

Eine der wichtigsten Untersuchungen der Schmieröle besteht also in der Ermittelung der Reibungskoëffizienten für die innere Reibung der Schmiermittel.

Für diese Bestimmungen sind die Arbeiten von Poisseulle als grundlegend zu bezeichnen.

Das Poisseullesche Gesetz lautet:

$$\mu_1 = \frac{r\,p\,r\,t^4}{8\,v\,l} \cdot t, \text{ worin}$$

μ_1 der Koëffizient der inneren Reibung,
p der Druck für die Flächeneinheit der Ausflussöffnung,
r der Radius des Querschnittes
l die Länge } des Ausflussrohres,
v die in der Zeit t ausgeflossene Flüssigkeitsmenge.

Diese Formel hat jedoch nur so lange Geltung, als das Ausflussrohr als kapillar aufgefasst werden kann und das Verhältnis $\frac{l}{2r}$ einen gewissen Wert erreicht, welcher für verschiedene Radien, Flüssigkeiten und Wärmegrade verschieden ist.

So ist das Verhältnis zwischen dem Röhrendurchmesser und Länge nach Petroff:

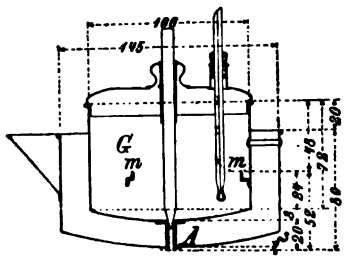
Mittlerer Röhrendurchmesser in mm	Verhältnis $\frac{l}{2r}$
0,03	70
0,04	80
0,09	120
0,11	170
0,14	180
0,65	310

Bei der exakten Messung der inneren Reibung der Schmieröle müssen aber so viele Faktoren berücksichtigt werden, die Apparate so kompliziert ausfallen, dass ihr Wert für die Praxis recht problematisch wird.

Digitized by Google

Die Praxis begnügt sich darum mit einer Apparatur, welche es ermöglicht, in ziemlich kurzer Zeit den Versuch auszuführen und welche in den Händen verschiedener Beobachter übereinstimmende Werte liefert. Solche Apparate können also, wir betonen es, keinen Anspruch darauf machen, den wirklichen Wert der inneren Reibung eines Schmiermittels zu finden und sind vielmehr geeignet, nur relative Werte zu geben.

Fig. 16.



Zwischen den vielen Apparaten, welche zu diesem letzteren Zwecke konstruiert worden sind und alle das Poisseullesche Gesetz bloss tangieren ohne dasselbe durchzuführen, zeichnet sich der sogenannte Englersche Viscosimeter durch besondere Einfachheit und Präzision aus und erfreut sich einer ziemlich allgemeinen Verbreitung.

Diese Gründe sprechen für den Vorschlag, diesen Apparat allgemein einzuführen, ohne dabei auf einen Widerstand seitens der Fachkollegen zu stossen.

Bestimmung der Viscosität oder Flüssigkeitsgrades der Schmiermittel.

Der Englersche Apparat (Fig. 16 und 17) besteht aus einem Behälter G, der aus Messing gemacht und innen stark vergoldet ist. Der Behälter ist oben mit einem Messingdeckel B versehen und nach unten ein wenig ausgebaucht. An den Boden schliesst sich das 20 mm lange Ausflussrohr an, welches aus Platin verfertigt ist. (Die bei den älteren Apparaten angebrachten Messingröhrchen nützen sich rascher ab und beeinflussen dann sehr die Resultate.) Die Oeffnung des Ausflussröhrchens wird durch einen Holzstift geschlossen. Die an den Wänden des Behälters angebrachten drei Spitzmarken m sind in gleicher Höhe vom Boden angebracht und dienen gleichzeitig zur Abmessung der Oelprobe und zur Beurteilung richtiger wagerechter Aufstellung des Behälters. Bis zu den Niveaumarken fasst der Apparat bei Einhaltung der vorgeschriebenen Dimensionen 240 ccm bei 20° C. Thermometer t dient zur Bestimmung der Temperatur des Oeles im Behälter.

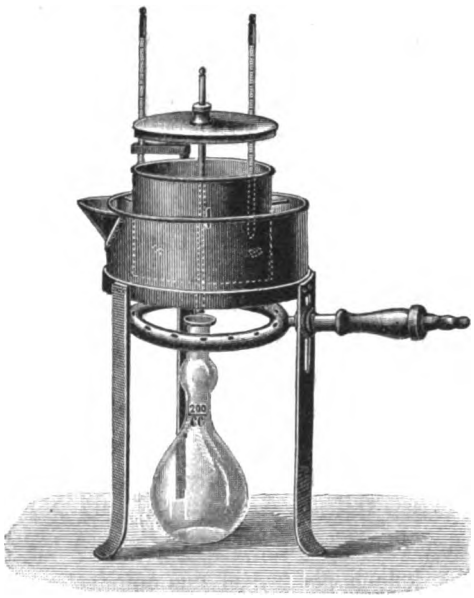
Der Behälter ist von einem oben offenen Mantel aus Messing umgeben und schliesst das Ausflussröhrchen bis auf 3 mm ein. Dieser Mantel dient (gefüllt mit Wasser oder Glycerin für niedrige Tem-

Digitized by Google

peraturen, mit hochentzündlichem Oel für hohe Temperaturen) zur Wärmeregulierung des Oeles im inneren Behälter. Die Temperatur der Flüssigkeit im äusseren Mantel wird mittels Thermometer t_1 gemessen.

Der Apparat ruht auf einem Dreifuss, der mit einem Gasring derart kombiniert ist, dass der letztere dem Mantel mehr oder weniger

Fig. 17.



Englersches Viscosimeter.

nah festgeschraubt werden und so eine langsame oder raschere Erwärmung hervorgerufen werden kann [1]).

Unter dem Apparat, genau unter der Ausflussöffnung, wird ein Messkolben aufgestellt, welcher an seinem Halse zwei Marken trägt, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals nicht zu lang wird, was zur rascheren Abkühlung des auslaufenden Oelstrahles führen würde, ist derselbe in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen.

[1]) Die von R. Wischin, in seiner „Umschau in der heimischen Mineralölindustrie" (Chem. u. Techn. Ztg. 1895, Nr. 10) gegen den Ringbrenner hervorgebrachten Bedenken, sind durch die Nachprüfung von Holde u. Schwarz (Mittl. 1895) berichtigt worden. Die durch Anwendung des Ringbrenners verursachten Fehler sind zu geringfügig, um ihnen den grossen Vorteil des rasch und gleichmässigen Erhitzens mittels Ringbrenner zu opfern.

Digitized by Google

Die Aichung des Apparates geschieht nach Englerschen Vorschriften wie folgt:

Man bestimmt die Zeit in Sekunden, welche 200 ccm Wasser von 20° C. gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen angefüllten Kapsel auszufliessen. Dazu wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittels der Fahne einer Feder und eines kleinen Papierstopfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt.

Man misst alsdann in dem Messkolben genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss, und bringt die Temperatur des Wassers genau auf 20° C. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter befindliche Oel so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° C. zeigt und das äussere nur unmerklich davon differiert. Den Messkolben lässt man mindestens eine Minute lang austropfen, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Sekundenuhr, besser mittels eines Chronoskopes, bis sich der Messkolben bis zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass auf der Wasseroberfläche keine Oelhäutchen schwimmen, und dass sich das Wasser völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf es sich von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotierender Bewegung befinden. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufzeit zwischen 50 bis 53 Sekunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel aus mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0,5 Sekunden voneinander abweichen, zu ermitteln und diese ist dann = 1 zu setzen.

Die Aichung des Apparates mit Wasser muss von Zeit zu Zeit wiederholt werden. Die gefundenen Werte (Mittel aus einigen wenig voneinander abweichenden Bestimmungen) sind, solange der Wasserwert keine Aenderungen erfährt, welche über die Fehlergrenze hinausgehen, den früheren beizugeben und wird der Aichungswert von jeder neuen Aichung als Mittel aus allen vorausgehenden Aichungen gebildet. Man unterlasse nicht, den Apparat mit einem Standardöl, wie unten beschrieben, ebenfalls zu aichen [1]).

[1]) Siehe auch Albrecht, Ueber die Lieferungsbedingungen für Mineralöle bei den königl. preuss. Staatseisenbahnen, Dingl. p. J. 285, Heft 3 u. 5.

Digitized by Google

Prüfung der Oele.

Bei der Prüfung der Oele kommt in erster Reihe, wie bei jedem konventionellen Verfahren, die genaue und präzisierte Arbeitsweise in Betracht. Nach dieser Richtung sind die Arbeiten der Charlottenburger königl. techn. Versuchsanstalt[1]) geradezu grundlegend zu nennen, wie überhaupt dieses Institut durch seine rege Thätigkeit die Fragen der Untersuchung von Schmiermitteln der Lösung besonders nahe brachte.

Bei der Ausführung des Versuches im Englerschen Viscosimeter sind folgende Momente besonders zu berücksichtigen:

Die Arbeitsweise ist im allgemeinen dieselbe wie bei der Aichung des Apparates. Dabei ist aufs sorgfältigste darauf zu achten, dass alle Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt werde, was durch Austrocknen und aufeinander folgendes Ausspülen derselben mit Alkohol, Aether und Petroleum erreicht wird. Es ist darauf zu achten, dass das Ausflussröhrchen besonders rein sei und keine Verunreinigungen enthalte. Vor der Untersuchung ist das Gefäss mit einer Probe des zu untersuchenden Oeles auszuspülen.

In den reinen Apparat wird das Oel bis zu den Spitzen der Niveaumarken eingefüllt (nur ganz dünne Oele lassen sich aus dem Messkolben wie Wasser füllen). Vor Beginn des Versuches ist das Ausflussrohr durch Ausfliessenlassen einiger Tropfen zu füllen; das unten am Rohr oder am Boden des Gefässes anhaftende Oel ist unmittelbar vor dem Herausziehen des Ventilstiftes zu entfernen.

Unmittelbar vor Beginn des Ausfliessens ist die Einstellung der Oelfläche auf die Marken zu berichtigen. Der für jeden Versuch reine und trockene Messkolben ist etwas über den Wärmegrad des Oelbades vorzuwärmen und so unter das Ausflussrohr zu stellen, dass der ausfliessende Strahl die Wandungen nicht berührt und das Versuchsergebnis nicht trübt. Während des Versuches ist der Deckel auf den Oelbehälter zu setzen, um das Oel vor Abkühlung und Staub zu schützen. Erschütterungen des Apparates während des Versuches sind thunlichst zu vermeiden. Oele, welche Bodensatz oder mechanische Verunreinigungen enthalten, sind vor dem Versuch durch Filtrieren oder Decantieren zu reinigen.

Die Temperatur des Oeles während des Versuches darf sich nur ganz unmerklich ändern.

Das Uhrwerk ist zugleich mit dem Ausheben des Ventilstiftes auszulösen und zu stoppen, wenn der obere Rand der Oeloberfläche

[1]) Mitteil. d. k. techn. Vers. 1888. Ergänzungsheft III.

Digitized by Google

mit der Marke (200) am Kolben abschneidet. Ist die Ausflusszeit der als Einheit dienenden Flüssigkeit (Wasser) a″, die des zu untersuchenden Oeles b″, so ist der spezifische Flüssigkeitsgrad oder die Viscosität bei gegebener Temperatur = b″ : a″.

Der oben beschriebene Englersche Apparat eignet sich vorzüglich bei der Prüfung von Oelen innerhalb 20 bis 50° C., bei hohen Temperaturen von 100° C. und darüber, wie es bei Cylinderölen meistens der Fall ist, gestaltet sich die Arbeitsweise mit dem einfachen Viscosimeter schwieriger, ja die Einhaltung konstanter Temperaturen während der Zeit der Versuchsdauer ist geradezu unmöglich. Um diesem Uebel abzuhelfen, haben Engler und Künkler[1]) das Viscosimeter mit einem Luftbade kombiniert.

Der Apparat von Engler und Künkler ist in der Fig. 18 bis 20 (a, b und c) abgebildet, von welchen Fig. a den senkrechten seitlichen Schnitt durch die Mitte zeigt und Fig. b den wagerechten Schnitt durch seinen oberen Teil, in welchem sich das Viscosimeter befindet.

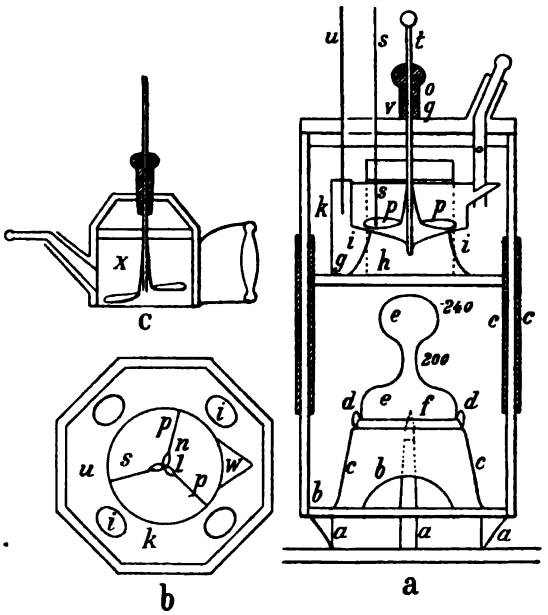
Der Apparat, aus starkem Messingblech doppelwandig gearbeitet, ist achtseitig, 35 cm hoch und 20 cm breit. Er steht mit seinen vier Füssen a auf dem Ringe eines Dreifusses derart, dass die schrägen Seiten der Füsse auf der inneren Kante des Ringes aufsitzen, wodurch beim Verschieben des Kastens auf den Füssen, die in ihrer Richtung mit den Niveaumarken des eingesetzten Viscosimeters korrespondieren, ein leichtes Einstellen der Flüssigkeit ins Niveau ermöglicht ist. Auf dem Boden ist, um die durch einen Bunsenbrenner zugeführte Wärme möglichst nach innen zu leiten, der kupferne Heizboden b; mit einer starken Wölbung des Bodens steht das Fussgestell c und auf diesem zwischen seitlichen Stützen d das Messgefäss e, welches durch die doppelte Asbestscheibe f vor direkter Wärmestrahlung des Heizbodens geschützt ist. Ueber dem Messgefässe liegt auf einem schmalen Kranze der den Apparat in zwei Teile trennende Zwischenboden g mit der Oeffnung h für den ausfliessenden Flüssigkeitsstrahl und den vier ovalen Steigröhren i, welche bis an den oberen Rand des mit vier Füssen auf dem Zwischenboden g stehenden Viscosimeters k reichen. Durch die Oeffnung h und die Steigröhren i zirkuliert die Luft zwischen dem unteren, gleichsam als Reservoir für heisse Luft dienenden Teile des Apparates und dem oberen Teile derart, dass in dem letzteren um das Viscosimeter herum überall gleiche Temperatur herrscht. Zwei lange, am unteren Teile einander gegenüberliegende Fenster mit doppelten

[1]) Engler u. Künkler, Dingl. p. J. 1890, Heft 1, p. 42.

Digitized by Google

Scheiben l lassen das Ausfliessen der Flüssigkeit und die Füllung des Messgefässes beobachten, während zwei kleinere, ebenfalls einander gegenüber, jedoch an anderen Seiten des Apparates liegende Fenster in dem oberen Teile einen Einblick in das Viscosimeter zur Beobachtung der Niveaumarken gestatten. In der Mitte des Deckels, in welchen zur Erhellung des oberen Teiles des Apparates ebenfalls Scheiben eingesetzt sind, befindet sich ein Rührwerk, das heraufgezogen und heruntergelassen werden kann. Dasselbe besteht aus der Röhre n und

Fig. 18 bis 20.



Engler-Künklersches Viscosimeter.

dem an ihrem oberen Ende befestigten Knopfe o zum Umdrehen, und ist an dem unteren Teile mit den Rührarmen durch Nase und Schlitz mit dem oberen so verbunden, dass beide Teile zur Reinigung auseinander genommen werden können. Heruntergelassen liegt das Rührwerk mit dem Knopfe o auf einer an dem Deckel befestigten Scheibe q auf, auf welcher ein Drittel ausgeschnitten ist. In diesen Ausschnitt hängt eine an dem Knopf befestigte Nase E herab, die beim Drehen des Knopfes an die Seiten des Ausschnittes anschlangt, so dass der Knopf bezw. das Rührwerk nur etwa $^1/_3$-Drehung machen und das zur Seite durch den Deckel gehende, bis nahe auf den Boden des Viscosimeters in das Oel tauchende Thermometer s mit den Rühr-

Digitized by Google

armen nicht treffen kann. Eine zweite, an der Röhre n sitzende und beim Herausziehen und Herunterlassen des Rührwerks durch einen Schlitz des Deckels gehende Nase verhindert, auf die an dem Deckel befestigte Scheibe q aufgelegt, das Herabfallen des in die Höhe gezogenen Rührwerks.

Durch das Rührwerk hindurch geht der ebenfalls mit einem Holzknopfe versehene, die Ausflussöffnung des Viscosimeters verschliessende Stift t, so dass sich das Rührwerk um diesen Stift dreht. Ein zweites, die Temperatur der Luft im oberen Teile des Apparates anzeigendes Thermometer u geht ebenfalls durch den Deckel und hängt mit seinem Quecksilbergefässe zur Seite des Viscosimeters. Ferner ist in den Deckel der doppelwandige Trichter r eingesetzt, der mit seinem unteren Ende bis in den breiten Ausguss des Viscosimeters w reicht. Trichter und Rührwerk können zwecks Reinigung herausgenommen werden. Die Reinigung der Fenster ist dadurch ermöglicht, dass deren äussere Scheiben ausschiebbar sind. Die an dem Deckel angebrachten Handhaben dienen diesem zugleich als Füsse. Mittels eines an der Seite des Apparates angebrachten Lotes stellt man diese senkrecht, bezw. die Flüssigkeit ins Niveau. Zum Erwärmen des in das Viscosimeter einzugiessenden Oeles dient die doppelwandige Kammer s mit in den Boden eingelegter Asbestscheibe und Rührwerk, ähnlich dem des Apparates, jedoch mit schräg gestellten Schaufeln, um das von unten erwärmte Oel leicht nach oben zu bringen. Die Drehung erfolgt in der Richtung eines auf dem Knopf markierten Pfeiles. Durch das Rührwerk hindurch reicht bis in die Flüssigkeit das sich mitdrehende Thermometer.

Angestellte Versuche ergaben, dass bei Temperaturen bis zu 100 ° C. die Wärmeverteilung im oberen Teile des Apparates um das Viscosimeter herum überall die gleiche und nur die Temperatur der auf dem Boden des Viscosimeters befindlichen stagnierenden Luftschicht um einige Grade niedriger ist; letztere wird aber durch das eingegossene Oel verdrängt. Bei Temperaturen über 100 ° C. ist die über dem Viscosimeter bezw. dem Oel stehende Luftschicht ebenfalls um einige Grade kälter. Es erreicht diese Differenz, allmählich wachsend, bei 150 ° ein Maximum von 4 °, ist jedoch bei der geringen spezifischen Wärme der Luft auf die Temperatur des Oeles, mithin auf das Ergebnis der Versuche überhaupt ohne Einfluss.

Gebrauchsanweisung.

Man setzt das Fussgestell mit den Asbestscheiben auf den Boden des Apparates, auf dieses das Messgefäss, legt dann den Zwischenboden

Digitized by Google

mit dem darauf stehenden Viscosimeter ein und setzt den Deckel fest auf, wobei zu beachten ist, dass Zwischenboden, Viscosimeter und Deckel mit ihren Strichmarken nach der an ihrer oberen Kante ebenfalls markierten Seite des Apparates gelegt werden. Das die Temperatur der Luft anzeigende Thermometer lässt man so weit in den Apparat hinabreichen, dass sein Quecksilbergefäss zur Seite des Viscosimeters steht, während das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer bis nahe auf den Boden des Viscosimeters reichen soll. Den Trichter mit aufgesetztem Deckel setzt man ebenfalls ein, das Rührwerk lässt man herunter, so dass der Knopf auf der Scheibe nahe dem Deckel aufliegt, und schliesst dann mit dem durch das Rührwerk geführten Verschlussstift die Ausflussöffnung des Viscosimeters. Mittels des auf der Seite angebrachten Lotes wird der Apparat hierauf senkrecht mit den schrägen Seiten seiner Füsse auf die innere Kante des Kranzes eines genügend hohen Dreifusses gestellt und mit einer mitten unter die Wölbung des Heizbodens gestellten Flamme geheizt. Man erwärmt zunächst mit stärkerer Flamme bis auf etwa vier Fünftel der gewünschten Temperaturgrade, dann mit immer schwächerer Flamme, bis die betreffende Temperatur allmählich erreicht ist und konstant bleibt. Massgebend ist lediglich das äussere, zur Seite des Viscosimeters herabhängende Thermometer, nicht das für die Flüssigkeit bestimmte.

Inzwischen hat man das fast bis zu den Niveaumarken in die Kanne eingefüllte Oel, unter Drehen des Knopfes in der Richtung des darauf markierten Pfeiles, mit mässiger Flamme bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt und dann soviel Oel zu oder ab gegossen, dass dasselbe gerade bis an die Niveaumarken reicht. Ist dann die Temperatur im Kasten konstant geworden, so erwärmt man wiederum das durch die Manipulation mit der Kanne kälter gewordene Oel auf die betreffende Temperatur, giesst es rasch durch den Trichter ein, lässt gut auslaufen und verschliesst den Trichter wieder. Nun überzeugt man sich, ob das Oel im Niveau und bis zu den Marken steht, dreht das Rührwerk um, wobei man, wie auch beim nachherigen Aufziehen des Rührwerks, der Vorsicht halber den Verschlussstift festhält und sieht, ob die Temperatur des Oeles die richtige ist. Alsdann zieht man das Rührwerk in die Höhe, lässt die Nase auf der Scheibe, auf welcher der Knopf lag, aufsitzen, so dass das Rührwerk nicht herunterfallen kann, zieht den Verschlussstift heraus, verschliesst den Knopf des Rührwerks durch einen beigegebenen Stift oder Kork und beobachtet, in welcher Zeit, vom Herausziehen des Stiftes an gerechnet,

Digitized by Google

das Messgefäss bis zur Marke 200 ccm gefüllt wird. Das Oel giesst man zweckmässig mit einer um ¼ bis ½ höheren Temperatur in das Viscosimeter. Die Kanne darf, damit sie nicht überhitzt wird, nur langsam erwärmt werden, so dass das Oel nur allmählich die gewünschte Temperatur erreicht; ebensowenig darf die Kanne durch Wegnahme der Flamme zu stark abgekühlt werden. In beiden Fällen ändert sich sonst leicht die Temperatur des Oeles während des Eingiessens. Das Rührwerk der Kanne ist vor dem Eingiessen bezw. Ablesen der Temperatur fleissig umzudrehen. Hat das bereits eingegossene Oel eine zu hohe oder zu niedere Temperatur, so kann dieselbe durch Steigen- oder Sinkenlassen der Lufttemperatur im Apparate reguliert werden.

1. Bestimmung des Entflammungs- und Entzündungspunktes bei Mineralschmierölen.

Neben der Bestimmung des Flüssigkeitsgrades ist eine der wichtigsten für die Beurteilung der Qualität und Verwendbarkeit eines Oeles die Bestimmung des Entflammungs- und Entzündungspunktes desselben.

Bei den Mineralschmierölen ist der Entflammungspunkt von hervorragender Bedeutung, besonders für die Schmierung derjenigen Maschinenteile, welche mit hoher Dampfspannung betrieben werden. Die Wichtigkeit und der Vorteil eines hohen Entflammungspunktes tritt besonders zu Tage bei dem sogenannten Warmlaufen der Lager, wo Oele mit tiefen Flammpunkten sich als vollständig unzureichend erweisen.

Als Entflammungspunkt bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher ein Oel bei Berührung mit einem Flämmchen leicht entzündliche Dämpfe liefert.

Als Entzündungspunkt bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher ein Oel bei Berührung mit einem Flämmchen an seiner Oberfläche ruhig weiter brennt.

Was die Apparate zur Bestimmung des Entflammungspunktes bei Mineralölen anbelangt, so zerfallen sie in zwei Gruppen: offene und geschlossene Testprober.

Das bereits an anderer Stelle [1]) in Bezug auf offene Testprober Gesagte hat bei Bestimmung des Entflammungspunktes von Schmierölen erhöhte Bedeutung, denn die Ergebnisse bei offenem und geschlossenem Apparat weichen unter Umständen sehr stark ab, ja die

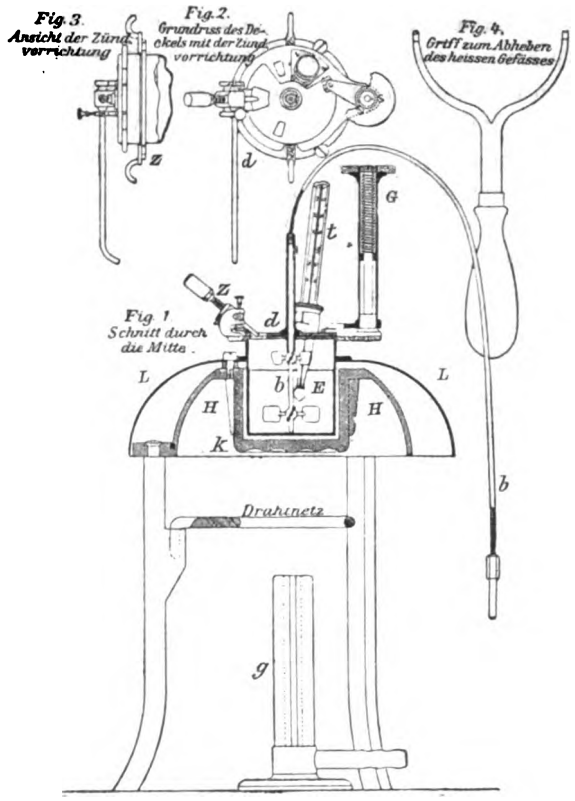
[1]) Vide p. 348.

Digitized by Google

Differenz kann sogar bei besonders ungünstigen Bedingungen bis 120° C. betragen [1]).

Das leider noch ziemlich verbreitete Verfahren mit offenem Tiegel, wie das Treumannsche, weicht darum allmählich vor dem geschlossenen Apparat. Von den geschlossenen Apparaten ist der von

Fig. 21.



Pensky-Martenssscher Testprober.

Pensky-Martens entschieden vorzuziehen und verdient derselbe vor allen bekannten Apparaten den Vorzug.

Dieser Apparat (Fig. 21) besteht aus einem Kupfergefäss a, welches mit der Oelprobe bis zu einer Ringmarke gefüllt, in einen durch Gasbrenner g geheizten gusseisernen Körper k eingehängt und durch einen Deckel mit Bajonettverschluss d verschlossen wird. Der Deckel

[1]) Mitteil. der königl. techn. Versuchsanstalt 1889, Heft 2, p. 64, Ergänzungsheft 5, 8, 9 1890 Heft 2, p. 71.

Digitized by Google

trägt ein Rührwerk b, ein in die Oelprobe hineinragendes Thermometer T und die Zündvorrichtung z (ein kleines Lämpchen mit erbsengross einstellbarer Flamme). Die letztere wird unter gleichzeitiger Drehung der Schliessplatte auf ungefähr 2 Sekunden in die nun freigewordene Zündöffnung eingetaucht.

Die von der Charlottenburger Versuchsanstalt genau ausgebildete Arbeitsweise lautet folgendermassen:

Das zu prüfende Oel muss vor dem Versuch auf Wassergehalt untersucht werden; ergibt sich ein Wassergehalt, so ist das Oel erst durch Schütteln mit Chlorcalcium und eintägiges Stehenlassen wasserfrei zu machen. Bei Oelen, von denen man von vornehinein weiss, dass ihr Flammpunkt bedeutend höher als 120° liegt (z. B. Cylinderöle, hoch entflammbare Maschinenöle u. s. w.), entwässert man das Oel durch wiederholtes Erhitzen auf 100 bis 120° C.

Solche Oele, welche gar nicht oder nur sehr wenig schäumen, können direkt zur Prüfung benützt werden, ebenso diejenigen, bei denen das Schäumen nur von Luftblasen herrührt.

Nach dem Füllen des Oelbehälters bis zur Marke wird der Deckel nach Einfügen von Rührwerk und Thermometer aufgesetzt und der Dreibrenner unter den Apparat gebracht. Man erhitzt bis 120° mit der vollen Flamme, wenn der Flammpunkt des Oeles höher als bei 140° vermutet wird. Von 120° an wird, nach Entfernung der Flamme, das Rührwerk lebhaft bewegt und das Zündflämmchen auf ungefähr Erbsengrösse eingestellt. Bei 140° wird mit dem Eintauchen des Flämmchens begonnen und zwar zunächst von 2 zu 2° C. Die Eintauchzeit muss möglichst kurz sein und soll ungefähr 2 Sekunden dauern. Sobald ein merkliches Unruhigwerden und eine Vergrösserung des Flämmchens eintritt, prüft man von Grad zu Grad, bis ein deutliches Aufflammen im Gefäss mit oder ohne Erlöschen der Zündflamme erfolgt.

Der in demselben Augenblick vom Thermometer angezeigte Wärmegrad ist der Flammpunkt des Oeles. Das Thermometer darf gegen Ende des Versuches bis zu 12° in der Minute steigen. Sollte bei 160° noch kein Entflammen eingetreten sein, so setzt man die Flamme des Brenners unter Benützung des Drahtnetzes wieder unter den Apparat, um ein weiteres nicht zu langsames Ansteigen der Wärme im Oel zu bewirken. Ist bereits bei 140° Entflammen bemerkt worden, was bei nicht vielen Mineralölen vorkommt, so muss bei einem zweiten Versuche mit einer neuen Oelprobe schon bei 100 oder 80° die Flamme entfernt, bei diesem Wärmegrad mit Rühren und bei 120 bezw. 100° mit dem Eintauchen des Zündflämmchens begonnen werden.

Digitized by Google

Die Einstellung des Oeles auf die Marke ist genau innezuhalten.

Die Resultate im Pensky-Martensschen Apparate zeigen bei Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise Abweichungen im Mittel von 1,6° C.

Auf die vom Verfasser [1]) bemängelte Füllungsweise des Pensky-Martensschen Apparates setzte die Charlottenburger Versuchsanstalt die Füllungsmarke um 4 mm tiefer, damit sind jedoch die von Aisinman hervorgehobenen Mängel noch nicht beseitigt [2]). Derselbe sagt nämlich unter anderem: „Der richtige Flammpunkt eines Oeles kann aber nicht gefunden werden, solange man die Ausdehnung der Oele während des Erhitzens unberücksichtigt lässt, da je nach der Temperatur und Ausdehnung des Oeles die entflammbaren Dämpfe sich bald mehr, bald weniger dem Zündflämmchen nähern."

Ich habe darum seiner Zeit vorgeschlagen, eine Korrektur bei der Einführung zu benützen, welche pro 10° C. 0,5 ccm betragen.

Kennt man somit die Ausdehnung von 75 ccm (normale Füllung des Pensky-Martensschen Apparates) eines Oeles für 10° C. (0,5 ccm), sowie seinen Entflammungspunkt (z. B. 200°) auf dem obigen Apparate, so erhält man den richtigen Flammpunkt, wenn man den Behälter nicht mit 75 ccm Oel bei 20° füllt, sondern mit

$$75 - \left(\frac{200 - 20}{10}\right) . 0{,}5 = 66 \text{ ccm.}$$

Die allgemeine Formel wäre somit

$$75 \text{ ccm} - \frac{(x^0 - 20)}{10} . 0{,}5 = \varphi \text{ ccm, resp.}$$

$$76 - \frac{x}{20}.$$

2. Bestimmung der Entzündungspunktes der Mineralöle.

Zur Bestimmung des Entzündungspunktes der Oele erhitzt man in einem Porzellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm Durchmesser eine bis auf 1 cm vom Rande gefüllte Oelprobe (Fig. 22). Der Tiegel wird bis zur Hälfte in ein Sandbad eingehüllt. Bis zur Erreichung des Flammpunktes wird schnell mit voller Flamme des Gasbrenners erhitzt. Nach Erreichung desselben wird die Flamme gemässigt oder ganz entfernt, damit das Steigen des Thermometers langsam vor sich geht. Nachdem das in Oel eingetauchte Thermometer über den Entflammungs-

[1]) Aisinman, Dingl. p. J. 1894 **294**, Heft 3.

[2]) Siehe auch Singer, Chem. Revue 1894, Nr. 6.

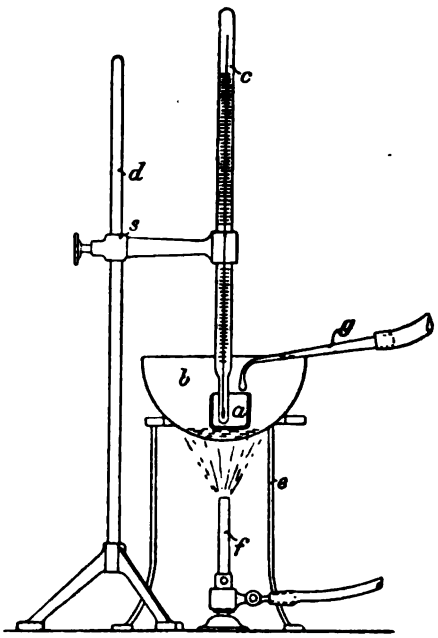
Digitized by Google

punkt um 10 bis 15° C. gestiegen ist, prüft man von 2 zu 2° mittels eines kleinen Flämmchens, bis ein ruhiges Brennen an der Oeloberfläche stattfindet. Die Temperatur, welche dabei das Thermometer anzeigt, ist der Entzündungspunkt des Oeles. Zwischen Entflammungs- und Entzündungspunkt liegen die Temperaturintervalle von 10 bis 50° C.

3. Kältepunktbestimmung der Mineralöle.

Charakteristisch für Mineralöle verschiedener Provenienz ist das Verhalten derselben bei niedrigen Temperaturen. Diejenige Tem-

Fig. 22.



peratur, bei welcher ein Mineralöl eine salbenartige oder feste Beschaffenheit bekommt und aus einem engeren Gefässe nicht mehr ausfliesst, bezeichnet man als Kältepunkt oder Coldtest.

Das Erstarren der Oele steht in direktem Zusammenhang mit der chemischen Beschaffenheit derselben — mit ihrem grösseren oder geringeren Paraffingehalt. Die Grösse des Paraffingehaltes äussert sich dabei auch in der Art der Umwandlungen der Konsistenz des

Digitized by Google

Oeles bei niedrigen Temperaturen, welche eine ganze Skala von weich und salbenartig bis fest umfasst.

Während die amerikanischen Oele oft oder sogar überwiegend schon bei Temperaturen vor 0° erstarren, verlieren die russischen und paraffinfreien galizischen Oele ihren flüssigen Aggregatzustand erst bei Temperaturen unter — 10 bis — 25°.

Die Eigenschaft der paraffinhaltigen Oele, bei niedrigeren Temperaturen zu erstarren, ist ein sehr grosser Uebelstand, besonders aber bei Mineralschmierölen, welche im Winter beim Gebrauch der Kälte ausgesetzt sind, wie dies z. B. bei den Eisenbahnen der Fall ist. .

Fig. 23.

Abgesehen von der erschwerten Einfüllung eines leicht erstarrenden Oeles in die Schmiergefässe, verlieren diese Oele auch das Vermögen, in die Dochte der Schmiervorrichtungen aufzusteigen; der ungenügende Oelzufluss bewirkt aber das Heisslaufen der zu schmierenden Teile.

Mag darum ein Mineralschmieröl für Eisenbahnzwecke sonst nach allen Richtungen und allen Anforderungen bis auf den Coldtest entsprechen, so ist es doch für den Winter unbrauchbar, da der eigentliche Zweck des Schmiermittels — die Verringerung der Reibung der gleitenden Flächen — bei fehlendem Coldtest vereitelt wird.

Die Prüfung der Oele auf ihre Kältebeständigkeit ist darum sehr wichtig und es haben die meisten Eisenbahnverwaltungen sowohl Normen wie Apparate zur diesbezüglichen Prüfung der Oele festgestellt.

In der Praxis ist wegen seiner Einfachheit folgender Apparat besonders verbreitet (Fig. 23).

Ein 15 mm weites Reagenzglas dient zur Aufnahme von 3 ccm Oel. In das Oel taucht ein durch einen Kork eingesetztes Thermometer. Das Reagenzglas wird nun in eine Kältemischung gesetzt, welche derjenigen Temperatur entspricht, bei welcher man vorschreibt, dass das Oel seinen flüssigen Aggregatzustand noch behalten soll.

Nach einstündiger Einwirkung der Kälte, wobei jede Erschütterung möglichst vermieden wird, um das Paraffin langsam und regelmässig auskrystallisieren zu lassen, nimmt man das Reagenzglas aus der Kältemischung heraus und beobachtet durch Neigen, ob das Oel noch fliesst.

Um gleichzeitig mehrere Proben ausführen zu können, bedient

Digitized by Google

man sich mit Vorteil des Hofmeisterschen Gestells (Fig. 24, 25, 26, 27).

8 bis 10 Reagenzgläser werden in ein Gestell eingesetzt, welches sich in dem mit Salzlösung gefüllten Gefässe a befindet. Der Ständer c

Fig. 24.

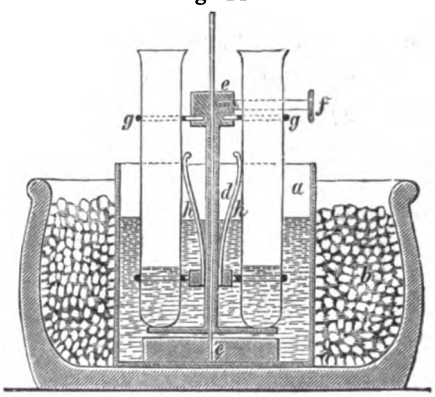
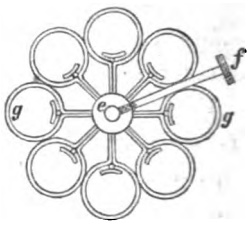


Fig. 25.



trägt an dem Rohr d eine Scheibe, auf welcher sich die Gläser aufsetzen, zwei Ringreihen g, welche sie halten, Federn h zum An-

Fig. 26.

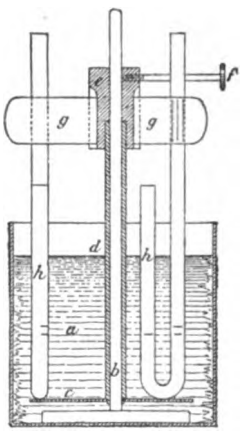
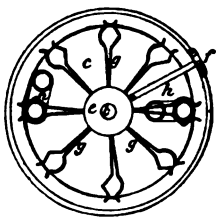


Fig. 27.



drücken für jedes Gläschen und in dem dickeren Teil e die Klemmschraube f.

Das Gefäss a befindet sich im irdenen Topf b, welcher mit der Kältemischung aus Eis und Viehsalz besteht. Nähert sich die Temperatur der jeweiligen Kältemischung ihrem Gefrierpunkte, so wirft

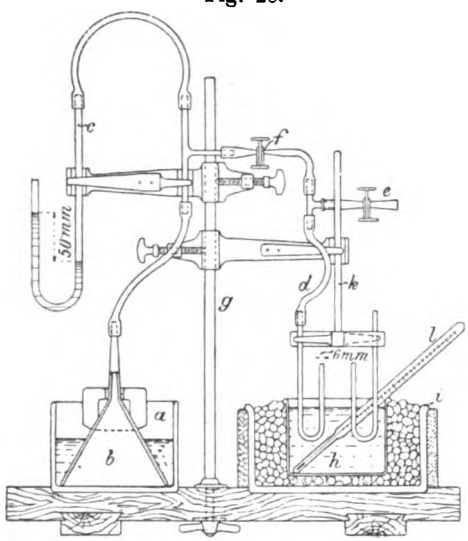
Digitized by Google

man ein Stückchen Eis und ein Körnchen des in Lösung befindlichen Salzes, wodurch die Masse zum Gefrieren gebracht wird. (Es scheiden sich das aufgelöste Salz und Eis in Mengenverhältnissen der Lösung.)

Das von den meisten Eisenbahnverwaltungen Deutschlands acceptierte Verfahren zur Bestimmung der Kältebeständigkeit der Oele besteht darin, dass das Oel bei einem gleichbleibenden Drucke von 50 mm Wassersäule in der Zeiteinheit von 60″ in einem U-förmigen Röhrchen von 6 mm innerer Weite noch mindestens 10 mm bei der gewünschten Temperatur steigt.

Der Apparat selbst (Fig. 28) besteht aus einer Druck- und Abkühlvorrichtung. In das Glas a ist ein durch ein Gewicht beschwerter

Fig. 28.



Coldtestprober.

Glastrichter b umgestülpt, welcher mittels Gummischlauch und ⊢-Rohr mit dem Manometer e in Verbindung steht. Letzteres ist durch den Arm eines Ständers g gehalten. Beim Eingiessen von Wasser in das Glas a und das Rohr c wird die Pressung der im Trichter eingeschlossenen Luft sich in dem Unterschied der beiden Niveaus im Rohr c zeigen. Diese Pressung lässt sich, bevor der Schlauch d auf das Oelprobierglas gesteckt wird, mittels der Schlauchklemme f genau auf 50 mm regulieren und danach durch Absperrung dauernd erhalten. In den Schlauch d ist mittels eines ⊢-Röhrchens ein Luftauslassschlauch mit der Klemme e eingeschaltet, um beim Aufsetzen des

Digitized by Google

Schlauches auf das Probierglas eine vorzeitige Luftpressung auf das Oel zu verhüten. Die Abkühlung des in U-förmigen, 6 mm weiten Glasröhrchen befindlichen Oeles geschieht in dem Gefäss h. Dasselbe ist mit einer Salzlösung gefüllt, welche bei der gewünschten Temperatur gefriert, und steht in einem mit Kältemischung (Eis und Kochsalz) beschickten irdenen Topf i. Um mehrere Proben auf einmal ausführen zu können, sind vier Oelprobiergläschen an dem beweglichen Stativ k aufgehängt, in dessen Arme mit Klemmen sie leicht eingesetzt und ausgelöst werden können. Das Thermometer l in der Salzlösung zeigt die Temperatur der Lösung bezw. des Oeles an.

Die mit Oel 30 mm hoch gefüllten Probiergläschen sollen, sobald die Salzlösung ihren Gefrierpunkt erreicht hat, soweit in dieselbe gesenkt werden, dass das Oel 10 mm unter dem Niveau der Lösung steht.

Nach einer Stunde wird der Schlauch d des fertig gemachten Druckapparates bei offener Klemme e auf das Probierglas geschoben, dasselbe soweit aus der Lösung gehoben, dass man die Oelkuppe sehen kann, und nach Schliessen der Klemme e die Klemme f geöffnet. Hiernach beobachtet man, ob unter dem eintretenden Druck das Oel in einer Minute um 10 mm im Rohrschenkel steigt. Nach Schliessen der Klemme f und Oeffnen der Klemme e wird der Schlauch d abgelöst, und es kann die Prüfung der übrigen Oele erfolgen.

Die Erfahrung lehrt, dass zum Erzielen übereinstimmender Resultate die Innehaltung folgender Momente unerlässlich ist. Das zu prüfende Oel muss vollständig wasserfrei sein, die Schläuche müssen dicht schliessen und das Röhrchen für das Oel muss genau die vorgeschriebenen Dimensionen von 6 mm Weite haben und frei von Einknickungen sein [1]) (Fig. 29). Auch ist ein Ueberkühlen der Oele zu vermeiden.

Die üblichen Kältemischungen sind:

Für 0° C. gewöhnliches Eis
„ — 3° C. 13 Teile Kalisalpeter in 100 Teilen Wasser
„ — 4° C. 13 Teile Kalisalpeter und 2 Teile Kochsalz in 100 Teilen Wasser
„ — 5° C. 13 Teile Kalisalpeter und 3,3 Teile Kochsalz in 100 Teilen Wasser
„ — 10° C. 22,5 Teile Chlorkalium in 100 Teilen Wasser
„ — 14° C. 20 Teile Salmiak in 100 Teilen Wasser
„ — 15° C. 25 Teile Salmiak in 100 Teilen Wasser.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf folgende Momente bei der Prüfung auf die Kältebeständigkeit aufmerksam gemacht [2]).

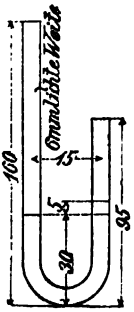
---

[1]) Siehe auch M. Albrecht, Dingl. p. J. 285, Heft 3 u. 5.
[2]) Holde, Chem. Revue 1896, Nr. 32, 33.

Digitized by Google

1. Werden Mineralöle, während sie aus dem tropfbarflüssigen in den salbenartig festen Zustand übergehen, mehr oder weniger lebhaft bewegt, so kann das Gefrieren infolge von Zerstörung der gebildeten netzartigen Paraffin- oder Pechausscheidungen wesentlich verzögert werden. Die Abkühlung muss daher unter thunlichster Vermeidung von Bewegung erfolgen.

Fig. 29.



2. Die Abscheidung der Paraffin- oder Pechteilchen in gefrierenden Mineralölen geht nicht momentan, sondern sehr langsam vor sich. Die Abkühlung auf die in Frage kommende Temperatur muss daher möglichst lange, und zwar eine Stunde lang erfolgen, damit auch gleichzeitig das die Wärme schlecht leitende Oel vollständig die Temperatur des Abkühlungsmediums annimmt.

3. Durch das der Abkühlung vorangehende Erhitzen des Oels auf höhere Wärmegrade kann infolge molekularer oder mechanischer Aenderungen der Ausscheidungen der Paraffin- und Pechteile im Oel eine Verschiebung der Gefriergrenze bezw. eine Aenderung des Fliessvermögens bei niederer Temperatur erfolgen. Solche Aenderungen können auch dann eintreten, wenn das erhitzte und hierauf abgekühlte Oel auf Zimmerwärme gebracht und dann wiederholt auf die in Frage kommende Temperatur abgekühlt wird.

4. Die Beobachtung der Ausscheidungen im Oel beim Abkühlen kann nur bei durchsichtigen Oelen, nicht aber bei den residuenartigen schwarzen Oelen erfolgen; daher kann bei letzteren Oelen, wie es in der Regel auch geschieht, nur das Fliessvermögen festgestellt werden.

5. Helle Oele können fast völlig klar erscheinen, während sie bereits einen gelatinösstarren Zustand angenommen haben.

Das sub 3 geschilderte Phänomen ist von einschneidender Bedeutung. Verfasser hatte oft Gelegenheit zu beobachten, dass raffinierte paraffinarme Residuen, welche einen entsprechenden Coldtest hatten, und zwar solange sie im Freien in der Kälte lagerten, den Coldtest vollständig einbüssten, sobald die Oelprobe 4 bis 6 Stunden der Zimmertemperatur ausgesetzt war.

Die Pechteilchen waren bei der Raffination vollständig ausgeschieden worden, so dass das Oel in dünnerem Strahl ganz durchsichtig war. Es lag somit nur an der eigentümlichen molekularen Veränderung der Paraffine in der Kälte und Wärme, welche das Phänomen hervorrufen.

Digitized by Google

Setzt man eine solche, den Coldtest eingebüsste Probe wieder auf längere Zeit der Kälte im Freien aus und wiederholt bald nach dem Hereinbringen ins Zimmer die Bestimmung des Coldtest, so ist er fast ebenso gross, wie der ursprüngliche, das Fliessvermögen ist wieder vorhanden.

Da in den Schmiergefässen Erwärmungen von 25 bis 30° C. stattfinden können nebst darauffolgender rascher Abkühlung auf — 10 bis — 15° C., so möchte ich empfehlen, vor der Untersuchung auf Kältebeständigkeit die Proben mindestens 4 Stunden lang bei Zimmerwärme stehen zu lassen. Auch ein Ueberhitzen der zu prüfenden Oele ist zu vermeiden.

Ausser den obigen drei Hauptbestimmungen sind bei Untersuchung eines Oeles noch folgende Momente zu berücksichtigen, und zwar bei der physikalischen Prüfung:

4. Aeussere Beschaffenheit, wie Farbe, Durchsichtigkeit, Fluorescenz und Geruch.
5. Spezifisches Gewicht.
6. Verdampfbarkeit.
7. Mechanische Verunreinigungen.
8. Wassergehalt.

Bei der chemischen Prüfung:

1. Freie Säuren,
   a) organische,
   b) anorganische.
2. Alkaligehalt.
3. Chlorgehalt.
4. Verharzungsfähigkeit.
5. Paraffingehalt.
6. Gehalt an Asphalt und Pech.
7. Gehalt an Harz und Harzölen, Teerölen, animalischen und vegetabilischen Oelen.

4. Aeussere Beschaffenheit der Mineralöle.

Die äussere Beschaffenheit der Schmieröle hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Güte und Verwendbarkeit derselben. So erfreuen sich z. B. die dunklen unraffinierten Mineralöle einer fast grösseren Verbreitung, trotz ihres unansehnlichen Aeusseren, als die raffinierten Oele.

Der Konsument verlangt jedoch für feinere Maschinen ein Schmiermaterial, welches auch in Bezug auf die äussere Beschaffenheit das Auge befriedigt.

Digitized by Google

Je lichter ein raffiniertes Mineralöl ist, desto leichter findet es den Weg zum Konsumenten. Bestimmte Farbentypen, wie Petroleum sie aufweist, liegen hier nicht vor, und man kauft die betreffende Ware stets nach einem bestimmten Ausfallmuster, wobei die Farbennüancen ermittelt werden, indem man gleich hohe und dicke Oelschichten in einem fehlerfreien farblosen Glas bei durchfallendem Lichte vergleicht.

Die Farbe der Oele wird mit steigendem spezifischem Gewicht und Konsistenz stets dunkler.

Die Fluorescenz der raffinierten Oele verrät ihre Provenienz: die amerikanischen Oele haben eine ausgesprochene grüne, die russischen eine bläuliche Fluorescenz, während die galizischen Oele teilweise keine Fluorescenz haben, teilweise in einem zwischen grün und blau liegenden Ton fluorescieren.

Jedes gute raffinierte Oel muss klar und durchsichtig sein. Eine Trübung deutet stets entweder auf Wassergehalt oder unvollkommene Raffination.

Der Geruch der reinen Mineralöle muss minim und stets angenehm sein.

5. Das spezifische Gewicht.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes der Mineralschmieröle erfolgt am vorteilhaftesten mittels geeigneten Aräometers. Als Korrektur für die Temperaturen ist pro Grad 0,0006 anzunehmen.

Ueber die Ablesung des spezifischen Gewichtes bei dunklen Oelen mittels Aräometers siehe auch S. 328.

6. Verdampfbarkeit.

Die Verdampfbarkeit der Mineralöle sollte möglichst nahe an der Entflammungstemperatur liegen, damit die Oele beim Gebrauch und bei der Erwärmung keine belästigenden Dämpfe entwickeln. Die Bestimmung der Verdampfungstemperatur kann durch Erwärmen im offenen Tiegel erfolgen.

7. Mechanische Verunreinigungen.

Die Bestimmung mechanischer Verunreinigungen, welche den Schmierwert eines Oeles beeinträchtigen können, erfolgt durch Filtration einer gewogenen Oelmenge in der Wärme, Auswaschen des Filters mittels Aethers, Trocknen und Abwiegen des Filters.

Digitized by Google

8. Wassergehalt.

Der Wassergehalt wird bei Schmierölen qualitativ am Schäumen (bei grösseren Wassermengen) und Knistern (bei Spuren von Wasser) beim Erwärmen der Oelprobe constatirt; quantitativ bestimmt man den Wassergehalt durch Erwärmen einer abgewogenen Oelmenge auf 100 bis 120°, bis weder ein Schäumen noch Knistern mehr zu beobachten ist. Der Gewichtsverlust gibt den Wassergehalt an.

Chemische Prüfung der Mineralöle.

1. Qualitativer und quantitativer Nachweis des Säuregehaltes der Mineralschmieröle.

a) Organische Säuren. Der Säuregehalt der Mineralöle ist bei Benützung derselben als Schmiermittel von grosser Bedeutung, da die unmittelbare Berührung des säurehaltigen Oeles mit der zu schmierenden Metallfläche bei höherer Temperatur die Metalle stark angreift.

Die in den Oelen enthaltenen organischen Säuren greifen am wenigsten Eisen und Stahl an, viel mehr leiden darunter die Lagerfutter (Zinn, Zink, Antimon und Blei, sowie deren Legierungen).

Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auf Grund eingehender Versuche Normen auszuarbeiten für den zulässigen Gehalt der Oele an organischen Säuren. Die von einigen Eisenbahnverwaltungen festgesetzte Grenze von 0,1 % für organische Säuren ist entschieden zu tief gegriffen, da Oele mit 0,7 % bei längerer Einwirkung und einer Temperatur von 50 bis 100° einen kaum merkbaren Einfluss auf die Metalle ausüben [1]).

Zur Bestimmung der organischen Säuren in hellen und dunklen Mineralölen bedient man sich mit Vorteil der von der Charlottenburger Versuchsanstalt ausgearbeiteten Arbeitsmethode (verändertes Geisslersches Verfahren).

Helle Oele, deren ätherische Lösung die Farbenreaktion des Phenolphtaleins noch zu beobachten erlaubt, werden folgendermassen geprüft.

---

[1]) Aisinman, Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, p. 313.

Digitized by Google

Der in dem zweimal durchbohrten Kork A (Fig. 31) eingefügte bis zur Marke a 10 ccm fassende Scheidetrichter B wird auf den Erlenmeyerkolben C (von ca. 300 ccm Inhalt) gesetzt und bei horizontaler Stellung des Hahnes mit dem zu prüfenden Oele bis zur Marke a gefüllt. Alsdann wird der Hahn geöffnet und nach dem Abfliessen des grössten Teiles des Oeles der Rest des letzteren mit einer phenolphtaleïnhaltigen neutralisierten Mischung von 8 Teilen Aether und 2 Teilen absolutem Alkohol in den Kolben gespült, bis dieser ungefähr bis zur Marke c mit der ätherischen Oellösung gefüllt ist. Hierauf wird nach Entfernung des Korkes nebst Trichter aus der Bürette D alkoholische Natronlauge, von welcher 1 ccm 0,005 g SO_3 entspricht, bis zur bleibenden Rotfärbung hinzugefügt. Die Teilung an der Bürette (Fig. 30) ist derartig, dass sie die direkte Ablesung des Prozentgehaltes des Oeles an freier Säure, berechnet auf Schwefelsäureanhydrid, gestattet und beruht auf folgender Rechnung.

Fig. 30.

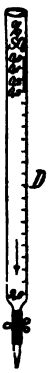


Fig. 31.

Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Oel erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalt des Oeles von 1,0 %, so muss $\frac{10 \cdot x \cdot 0{,}005}{0{,}914} = 1$ sein, wenn 0,005 die 1 ccm Natronlauge entsprechende Menge SO_3 ist und 0,914 als durchschnittliches spezifisches Gewicht der Oele angenommen wird. Hiernach berechnet sich $x = 18{,}3$ ccm. Diesen Inhalt muss der 1 % Säuregehalt entsprechende Bürettenraum haben; letzterer ist nun weiterhin in gleiche Teile eingeteilt, welche 0,1, 0,01 und 0,001 % entsprechen.

Um in dunklen Oelen den Gehalt an freien Säuren zu konstatieren, werden ca. 20 g des Oeles in einem mit Glasstopfen versehenen Cylinder mit 50 ccm absolutem Alkohol tüchtig durchgeschüttelt und dann bis zur völligen Trennung des Oeles vom Alkohol der Ruhe überlassen. Von dem alkoholischen Auszuge werden 25 ccm herauspipettiert und mit alkoholischer Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Der Rest des im Cylinder befindlichen Alkohols wird vom Oel vorsichtig abgegossen und der Prozess nochmals, wie oben, wiederholt. Die Summe der jedesmal verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge mit 2 multipliziert gibt die gesamte für die Neutralisation verbrauchte Natronlauge an.

Digitized by Google

b) Mineralsäuren. Während die organischen Säuren in den Mineralölen einen integrierenden Bestandteil in ihrer chemischen Beschaffenheit bilden, gelangen Mineralsäuren (hauptsächlich H_2SO_4) in die Mineralöle erst nachträglich bei der Raffination. Die Gegenwart von Schwefelsäure ist ein Merkmal der schlechten Raffination und kann im Wasserauszug mittels Chlorbaryum qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden.

2. Alkali und Chlorgehalt.

Wird ein Mineralschmieröl bei der Raffination nicht genügend ausgewaschen, so bleibt im Oel ein Ueberschuss der zur Neutralisation verwendeten Natronlauge oder Natriumsulfat zurück.

Zum qualitativen Nachweis des Alkali genügt das Auskochen der Oelprobe mit Wasser und Versetzen des Wassers mit Lackmus oder Phenolphtaleïn. Die Blau- resp. Rotfärbung zeigen den Alkaligehalt an. Quantitativ bestimmt man den Gehalt an Aetznatron durch Auskochen einer gewogenen Oelprobe mit Wasser und Titration des wässerigen Auszuges mit $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure.

Der Chlorgehalt mancher Mineralöle stammt vom Zusatz von Kochsalz zu emulgierten Oelen, um ein Aussalzen der Oele aus den gebildeten Seifen zu bewirken. Das Chlor wird im wässerigen Auszug mittels Silbernitratlösung nachgewiesen.

3. Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit.

Die Bestimmung des Harzgehaltes der Oele ist insofern von wesentlicher Bedeutung, als sich bei stark harzenden Oelen auf den betreffenden Maschinenteilen eine firnisartige Kruste bildet, was die Reinigung der Metalle erschwert und allmählich die eigentliche Schmierung vereitelt.

Die sogenannten „Harze" der Schmiermittel, abgesehen von künstlichem Zusatz des Kolophoniums zu Oelen, bildet theoretisch ein noch unvollständig ausgebildetes Kapitel, auf welches erst die Arbeiten von Zaloziecki[1]) und Holde[2]) einige Streiflichter geworfen haben.

Zaloziecki glaubt die Ursachen für die Bildung der harzartigen Körper in dem Terpengehalt der Oele zu finden. So schreibt er: „Die Entdeckung der Terpene im Erdöl gestattete eine Erklärung

[1]) Dingl. p. J. 1894 **293**, p. 118.
[2]) M. Vers. 1895, p. 174.

Digitized by Google

über mannigfache Erscheinungen, so des Verharzens und Verpechens. Eine Polymerisation und Oxydation der Terpenbestandteile der Erdöle wäre die einfachste Ursache dieser Erscheinungen, die Bildung von Kolophon und den eigentlichen Harzen nahestehenden Körpern das Resultat davon."

Holde weist darauf hin, dass die Oelharze sich in ihrem Verhalten von den eigentlichen Harzen, welche entweder gänzlich oder zum mehr oder weniger grossen Teil aus Säuren bestehen, durch ihre neutrale Reaktion unterscheiden.

Diese Harze sind eigentlich Asphalt- und Pechstoffe, welche ausser C und H, noch geringe Mengen O, S und etwas N enthalten.

Ueber den Nachweis dieser Stoffe haben wir Gelegenheit noch weiter zu sprechen (vide pag. 399), jetzt wollen wir nur bemerken, dass das grosse Versuchsmaterial, welches Holde benützte, folgendes ergeben hat. Bei den hellen destillierten Oelen ist der Gehalt an obigen Stoffen minimal, infolgedessen auch die Verharzungsfähigkeit eine fast verschwindende und äusserst langsame.

Die dunklen Oele aber enthalten sämtlich erhebliche Mengen von Pechharzen und einige auch erhebliche Mengen hoch schmelzbaren Asphalts gelöst. Daher ist die Verharzungsfähigkeit der dunklen Oele im allgemeinen eine grössere als diejenige der hellen destillierten Oele, wenn sie auch bei sonst den vorgeschriebenen Bedingungen entsprechenden Oelen immerhin noch gering ist und demnach praktisch wenig ins Gewicht fällt.

Reine Mineralöle, falls sie also mit eigentlichem Harz oder Harzöl nicht verfälscht worden sind, besitzen die Eigenschaft zu verharzen in kaum nennenswertem Masse. Das Augenmerk dürfte somit bei der Probe auf Verharzungsfähigkeit hauptsächlich auf den Nachweis der Verfälschungen gerichtet werden, wie sie weiter beschrieben sind.

Die jetzt noch übliche Bestimmung des Nachweises von Harz in Mineralölen durch Behandlung der Oelprobe mit konz. H_2SO_4 entbehrt jeder theoretischen Begründung und gestaltet sich für den Oelfabrikanten leider ziemlich oft zu einem Drangsalierungsmittel.

In meiner Arbeit über die Verharzungsfähigkeit und sogenannten Harzgehalt der Mineralöle [1]) habe ich auf Grundlage ausgiebigen Materials gezeigt, dass diese Probe durchaus nicht geeignet ist, irgend welches Kriterium für die Verharzungsfähigkeit der Oele zu geben. Der auf diese Weise ermittelte sogenannte Harzgehalt der Oele ist

[1]) Dingl. p. J. 1894 294, Heft 3.

Digitized by Google

nichts anderes als die blosse Konstatierung der Thatsache, wieviel Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure gelöst werden.

Als Vorprobe zur Bestimmung des Grades der Verharzungsfähigkeit der Mineralöle könnte das Verhalten derselben beim Auftragen einer dünnen Oelschicht auf eine Glasplatte und dem Aussetzen der Einwirkung der Luft auf längere Zeit in einem staubfreien Raume bei mässiger Temperatur dienen.

4. Gehalt der Oele an Harz und Harzölen.

Das Harz in Mineralölen kann mittels der Löslichkeit des ersteren in 70 %igem Alkohol nachgewiesen werden.

Zum Nachweise des Harzöles bestimmt man nach Valenta[1]) die Jodzahl des betreffenden Mineralöls. Bei reinen Mineralölen beträgt sie in den seltensten Fällen 14, bei Harzölen dagegen 43 und 48.

Auch durch Polarisation kann man die Anwesenheit von Harzöl konstatieren, da dasselbe die Polarisationsebene nach rechts dreht, während Mineralöle den polarisierten Strahl nicht ablenken.

Als Vorprobe kann mit Vorteil die Rotfärbung von H_2SO_4 durch Harzöl benützt werden. Die H_2SO_4 von spez. Gew. 1,624 ist dazu am geeignetsten[2]).

Klimont[3]) empfiehlt zum quantitativen Nachweis von Harzöl im Mineralöl die Bromadditionsmethode. Die Terebentenzahl ist für Harzöl im Durchsohnitt 51, für Mineralöl 5.

Die Berechnung erfolgt auf Grundlage folgender Gleichung:

$$\frac{51}{100}x + \frac{5}{100}y = a \text{ und}$$

$$x + y = 100,$$

worin a die gefundene Terebentenzahl, x die in Prozenten ausgedrückte Menge Harzöl, y die in Prozenten ausgedrückte Menge Mineralöl ist.

Zur Durchführung des Versuches benötigt man:

1. Eine schwache Bromlösung in Chloroform. Man wählt sie am besten 1 %ig und stellt sie her, indem man in 500 ccm Chloroform 2,5 ccm Br eintropfen lässt.

2. Terebenten. Als solches verwendet man französisches Terpentinöl, welches man zur Entfernung der Ameisensäure und Essigsäure mit Sodalösung behandelt und einer fraktionierten Destillation unter ge-

[1]) Valenta, Dingl. p. J. 1884 **253**, p. 420.
[2]) Holde, Mitteil. 1890, Heft 1, p. 19.
[3]) Klimont, Chem. Revue 1895, Nr. 10.

Digitized by Google

wöhnlichem Drucke unterwirft. Die zwischen 168 bis 170° übergehende Partie wird aufgefangen und als Vergleichsmaterial in einem gut verschlossenen mit aufgeschliffener Kappe versehenen Fläschchen aufbewahrt.

3. Chloroform. Der Versuch selbst wird in folgender Weise ausgeführt:

Man entnimmt in eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Pipette aus dem Terebentenfläschchen 0,5 ccm Terebenten, lässt es in ein gewogenes, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenes 20 ccm-Kölbchen fliessen und wägt das Terebenten. Hierauf füllt man genau bis zur Marke mit Chloroform, schüttelt und füllt eine kleine Bürette mit Terebentenlösung. Man titriert nun genau 10 ccm der angegebenen Bromlösung, welche sich in einem mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehenen Fläschchen befindet, mit der Terebentenlösung rasch derart, dass man von letzterer zur Bromlösung einige Tropfen zufliessen lässt, sodann so lange schüttelt, bis keine Farbenveränderung mehr auftritt. Dies wiederholt man so lange, bis die Bromlösung vollständig entfärbt ist. Das Ende der Titration lässt sich vollkommen genau ermitteln. Nachdem man den Versuch in genau gleicher Weise mit dem zu prüfenden Oel ausgeführt hat, berechnet man sowohl die Anzahl Gramme Terebenten, als auch die Anzahl Gramme des ätherischen Oeles, welche durch 1 ccm Bromlösung entfärbt werden und hieraus den dem letzteren entsprechenden Prozentgehalt an Terebenten. Da jedoch bei unedlen Terpentinölen oder bei verfälschten Oelen nicht allein Terebenten Brom addiert wird, die resultierende Zahl daher nicht den wirklichen Terebentengehalt ausdrückt, so hat Klimont vorgeschlagen, sie einfach Terebentenzahl zu nennen.

Der Zusatz von Teerölen zu Mineralölen äussert sich schon im auffallenden hohen spezifischen Gewichte.

5. Nachweis der animalischen und vegetabilischen Oele und Fette.

Liegt ein Gemisch von Mineralölen mit animalischen oder vegetabilischen Oelen und Fetten vor, so erkennt man es an der eintretenden Verseifung beim Erhitzen mit Lauge.

Geringe Mengen (bis zu 2 %) vegetabilischer und animalischer Oele und Fette in Mineralölen werden nachgewiesen, indem man 5 ccm Oel mit einem erbsengrossen Stück Natriumhydrat im Paraffinbade 10 Minuten lang auf 210 bis 215° C. erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt

Digitized by Google

die Konsistenz (Gelatinieren) und die Schaumbildung einen Anhaltspunkt zur Beurteilung des Gehaltes an verseifbaren Substanzen [1]).

Die quantitative Bestimmung wird folgendermassen ausgeführt:

5 bis 10 g des Oeles werden etwa mit der Hälfte des Gewichtes Kalihydrat versetzt, welches man vorher in möglichst wenig Wasser auflöst. Hierauf fügt man 50 ccm Alkohol zu, schwenkt um und erwärmt 10 Minuten lang auf kochendem Wasserbade; nach Zusatz von 40 ccm Wasser wird abermals 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kölbchens in einen kleinen Scheidetrichter gebracht und das Kölbchen, in dem die Verseifung vorgenommen wurde, erst mit 50%igem Alkohol, dann mit Petroleumäther (50 ccm) nachgespült. Nachdem der Inhalt des Scheidetrichters gut durchgeschüttelt wurde, zieht man nach vollständigem Absitzen die Seifenlösung in einen Kolben ab, wäscht den im Scheidetrichter verbliebenen Petroleumäther 3- bis 4mal mit je 15 ccm 50%igem Alkohol aus und vereinigt diese alkoholischen Waschflüssigkeiten mit der Seifenlösung. Der seifenfreie Petroleumäther wird nun in ein genau tariertes Kölbchen abgelassen und der Scheidetrichter 3- bis 4mal mit Petroleumäther nachgespült.

In der Seifenlösung befinden sich aber noch immer geringe Mengen Mineralöl suspendiert, weshalb man sie so lange mit Petroleumäther ausschüttelt, bis derselbe auf einem weissen Papier keinen Fettfleck mehr hinterlässt. Diese Petrolätherauszüge werden nun für sich 3- bis 4mal mit je 15 bis 20 ccm 50%igem Alkohol ausgeschüttelt, die Alkoholausschüttelungen zu der Seifenlösung und der Petrolätherauszug in das tarierte Kölbchen gegeben.

Nunmehr hat man das Mineralöl in Petroläther, die fetten Oele in verdünntem Alkohol (als Seifen) gelöst.

Zur Bestimmung des Mineralöls verjagt man den Petroleumäther aus dem gewogenen Kölbchen am Wasserbade und trocknet hierauf auf 100° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Die Gewichtszunahme gibt die Menge Mineralöl an, welche noch auf Prozente umzurechnen ist.

Zur Bestimmung der verseifbaren fetten Oele verwendet man die Seifenlösung.

Zu diesem Zwecke wird dieselbe in einer tiefen Porzellanschale so lange auf dem Wasserbade eingeengt, bis aller Alkohol verjagt ist, hierauf Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion der wäs-

[1]) Holde u. Ruhemann, Mitteil. d. Vers.

Digitized by Google

serigen Schicht zugegeben und unter Umrühren mit einem Glasstabe gekocht. Die Fettsäuren scheiden sich an der Oberfläche ab. Man entfernt nun mittels Pipette das saure Wasser, mischt die Fettsäuren mit frischem Wasser, welches man abermals abzieht, und setzt dies so lange fort, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt, bei welcher Prozedur natürlich darauf geachtet werden muss, dass nichts von den Fettsäuren verloren geht.

Nach dem Erkalten löst man den Inhalt der Schale in 25 bis 30 ccm vollkommen neutralem Aether, desgleichen die eventuell am Glasstabe und an der Pipette haftenden Teilchen (nachdem alle Säure mit Wasser abgespült wurde). Die Lösung wird in ein hohes, schmales Becherglas gegossen und die Schale mit Aether ausgespült. Alles Wasser setzt sich am Boden und an den Wandungen des Becherglases ab, aus dem man die ätherische Lösung vorsichtig in ein Kölbchen abgiesst, so dass alles Wasser zurückbleibt; nachdem das Becherglas mit Aether ausgespült wurde, setzt man zu der ätherischen Lösung $^1/_3$ ihres Volumens neutralen Alkohols, sodann einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung, schwenkt und titriert mit $^1/_5$ Normalalkali.

Die Anzahl Kubikcentimeter der verbrauchten $^1/_5$ Normallauge durch 5 dividiert, gibt die Anzahl Normallauge in Kubikcentimetern, die zur Sättigung bezw. Verseifung der Fettsäuren erforderlich ist.

Bezeichnet n die Anzahl Kubikcentimeter Normalalkali, p die Menge des zur Untersuchung verwendeten Oelgemisches in Grammen, f die Menge Oel, welche durch 1 ccm Normallauge verseift wird, so ist die Menge des fetten Oeles in Prozenten:

$$x = \frac{100 \cdot n \cdot f}{p.}$$

In nachstehender Tabelle sind die Gewichtsmengen verschiedener Oele angegeben, welche durch 1 ccm Normallauge verseift werden.

1 ccm Normalalkali verseift:

0,287 g	Baumwollsamenöl
0,289 „	Erdnussöl
0,290 „	Hanföl
0,290 „	Leinöl
0,289 „	Mohnöl
0,290 „	Olivenöl
0,311 „	Ricinusöl
0,316 „	Rüböl
0,321 „	Senföl
0,295 „	Sesamöl
0,291 „	Klauenöl

Digitized by Google

0,289 g Schmalzöl
0,424 „ Spermacetiöl
0,282 „ Talg
0,329 „ Wollschweissfett, saures
0,725 „ „ neutrales.

Die weitere Unterscheidung der einzelnen Oele erfolgt nach den üblichen Methoden [1]).

Die Bestimmung des Paraffingehaltes erfolgt nach den bereits beschriebenen Methoden.

Gehalt an Asphalt und Pech. Zur Bestimmung von Asphalt und Pech in den Mineralölen dient das von Holde [2]) ermittelte Löslichkeitsverhältnis dieser Stoffe zu Benzin, Aether, Alkoholäther und Benzol.

1. So sind in Petroleumbenzin von niederen Siedegrenzen die in den dunklen Oelen sich findenden hochschmelzenden Asphaltharze unlöslich;

2. durch Alkoholäther (3 : 4 bis 4 : 3) werden nicht nur die hochschmelzenden Asphalte, sondern auch die Peche gefällt.

3. Benzol löst sowohl die Asphalte, wie Pech vollständig und klar auf.

[1]) Siehe Benedikt, Analyse der Fette und Oele.
[2]) Holde, M. Vers. 1895, 174.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterricht.

Von **Dr. G. Bodländer.**

Zwei Bände.

I. Band: **Anorganische Chemie.**

gr. 8. 1896. geh. 12 Mark.

Bei der Abfassung des vorliegenden Lehrbuchs ist es das Betreben des Verf. gewesen, die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte auf dem Gebiet der physikalischen Chemie dem chemischen Unterricht in weitem Umfang nutzbar zu machen. Man findet daher Kapitel, die in den gewöhnlichen Lehrbüchern fehlen, z. B. über den osmotischen Druck, Dissociationstheorie, Thermochemie etc. Zuerst kommt eine Einführung in die Chemie, in der einige typische Elemente und Verbindungen besprochen werden. Erst nachdem der Lernende mit dem Wesen chemischer Vorgänge vertraut geworden ist, werden in einer dem induktiven Charakter der Wissenschaft möglichst entsprechenden Weise aus den Einzelbeobachtungen die Grundgesetze der Chemie abgeleitet. Im speciellen Teile werden die einzelnen Elemente mit ihren Eigenschaften und Verbindungen behandelt, wobei an geeigneten Orten theoretische Betrachtungen mit eingeflochten werden.

Nach der Meinung des Ref. muss das Buch freudig begrüsst werden, da es eins der wenigen ist, welches die grossartige durch van't Hoff, Arrhenius, Ostwald, Nernst u. a. hervorgerufene Umwälzung unserer theoretischen Ansichten berücksichtigt und dem Lehrplan der anorganischen Chemie einfügt. **Annalen der Physik und Chemie 1896. Heft 8.**

Das Werk soll dem Chemiker für die erste Orientirung ein Handbuch der reinen und angewandten Chemie sein, dem Lernenden ein Bild der gesammten anorganischen Chemie entwerfen. Diese Aufgabe hat dasselbe in zweckentsprechender Weise gelöst. Das Buch wird dem Studirenden ein geeigneter Wegweiser auf diesem Gebiete der Wissenschaft sein.
Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen- Wesen im Preussischen Staate. Heft 4. Band 44.

Das Werk nimmt ohne Zweifel einen hervorragenden Platz unter den modernen Lehrbüchern ein; besonders hervorzuheben ist an demselben die instruktive Art und Weise, in welche der Studirende in die Chemie eingeführt wird. Der Verfasser hat es meisterhaft verstanden, durch einfache und klare Ausdrucksweise und Anführung richtig gewählter Beispiele selbst schwierigere Kapitel leicht verständlich zu machen.
Elektro-chemische Zeitschrift 1896. Nr. 6.

Einführung

in das

Studium der Bacteriologie

und Anleitung

zu bacteriologischen Untersuchungen für Nahrungsmittelchemiker.

Von **Docent Dr. A. Stavenhagen.**

Mit 83 Abbildungen. 8. 1895. geh. M. 4.—

Der Verfasser theilt sein Buch in einen allgemeinen und einen angewandten Theil ein. Im ersten Theil wird eine kurze Einführung in das Gebiet der Bacteriologie geboten, sodann die Morphologie wie die Lebensbedingungen, chemischen und physikalischen Einflüsse auf die Störungen des Wachsthumes der Bacterien, ihre Beobachtungs-, Züchtungs- und Kulturmethoden in ausführlicher Weise unter Beigabe wohlgelungener Abbildungen besprochen. Der zweite Theil schildert hierauf die Untersuchungen der Luft, des Wassers und des Bodens in Beziehung auf den Bacteriengehalt nach den zur Zeit geläufigsten Methoden und bringt, unter stetem Hinweis auf die betreffende Literatur, die erforderlichen Anleitungen zur bacteriologischen Untersuchung der gebräuchlichsten Nahrungs- und Genussmittel, wie Milch, Butter, Käse, Mehl, Brod, Gemüse, Wein, Mineralwässer u. s. w. Den Schluss bilden knappe Angaben über den Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum und die Untersuchung von Darminhalt und Entleerungen auf Choleravibrionen.

Obgleich an bacteriologischen Lehrbüchern kein Mangel besteht, so fehlte doch bislang ein für den Gebrauch des Nahrungsmittelchemikers besonders geeignetes Werk. Diese Lücke auszufüllen ist der Zweck des vorliegenden Buches. Verfasser hat alles lediglich in das Gebiet der Medicin Gehörige thunlichst vermieden und nur das nach den gesetzlichen Vorschriften für den Nahrungsmittelchemiker unbedingt Nothwendige herausgegriffen. Der Inhalt zerfällt in einen allgemeinen und angewandten Theil. Ersterer belehrt uns in drei Kapiteln über Bacterien im Allgemeinen, über die Beobachtungsmethoden und über die Züchtung der Bacterien. Im angewandten Theil behandelt Verfasser die bacteriologische Untersuchung von Luft, Wasser, Boden und namentlich von Nahrungs- und Genussmitteln. Wir können das kleine Werkchen, welches den heutigen Stand der bacteriologischen Wissenschaft wiedergiebt und sich durch ebenso übersichtliche wie sachgemässe Bearbeitung der einzelnen Kapitel auszeichnet, dem Studirenden als Anleitung und im Besonderen dem Nahrungsmittelchemiker als kurzes Nachschlagebuch auf das Beste empfehlen. **Centralbl. f. Nahrungs- u. Genussmittel-Chemie 1895, 13. Heft.**

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH
der
ANALYTISCHEN CHEMIE
von
Prof. Dr. A. CLASSEN.

I. Theil: **Qualitative Analyse.**

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel. 8. 1897. geh. M. 6.—

II. Theil: **Quantitative Analyse.**

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten 8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur Qualitativen Analyse. Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie. **Zweite verbesserte Auflage.** 1888. In Leinwand geb. M. 2.40.

S. LEVY's
Anleitung zur Darstellung
Organisch-chemischer Präparate.

Herausgegeben von

Professor Dr. A. BISTRZYCKI.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage.

Mit 35 Holzschnitten. 8. 1895. geh. M. 4.—, in Leinwand geb. M. 5.—

Das vorliegende Werk ist in seinen früheren Auflagen in allen chemischen Laboratorien wohl bekannt und mit Recht beliebt. Es bildet die bei weitem beste und zuverlässigste Einführung des jungen Chemikers in organische Arbeiten. Der beste Beweis dafür, welche Beliebtheit sich dieses Buch in kurzer Zeit erworben hat, liegt darin, dass seit seinem ersten Erscheinen im Jahre 1887 nun schon die dritte Auflage nöthig geworden ist. In der Zwischenzeit hat aber auch der Gegenstand, den das Werk behandelt, ausserordentliche Fortschritte gemacht. Gerade während der letzten Jahre sind eine Fülle von sinnreich erdachten und sorgsam ausgearbeiteten Vorschriften zur Darstellung der verschiedensten organischen Präparate bekannt geworden, von denen viele früher entweder kaum oder doch nur mit sehr unsicherem Erfolge dargestellt werden konnten. Es schien daher dringend erforderlich, das Werk einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen und dabei auch einige der früher darin enthaltenen Angaben zu ergänzen, welche sich als ungenügend erwiesen hatten. Dieser schwierigen Aufgabe hat sich Herr A. Bistrzycki, dessen langjährige Thätigkeit als Leiter eines organischen Praktikums ihn besonders dazu befähigte, mit grossem Eifer und Erfolg unterzogen. Das Werk ist in seiner jetzigen neuen Form nicht nur weit vollständiger, es enthält nicht nur eine grössere Anzahl von Vorschriften, als die früheren Auflagen, sondern es hat auch an Methodik und Klarheit der Darstellung, an Zuverlässigkeit der Anleitungen sehr erheblich gewonnen. — Wir sind überzeugt, dass das beliebte Werkchen sich in seinem neuen Gewande noch zahlreichere Freunde als bisher erwerben wird und wünschen dies um so mehr, da wir uns durch genaue Prüfung der darin enthaltenen Angaben davon überzeugt haben, dass es zur Zeit das beste Werk seiner Art ist.

Chemische Industrie 1895, Nr. 20.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

II. Band. * 10. und 11. Heft.

Die einheitlichen Prüfungsmethoden

in der

MINERALÖLINDUSTRIE.

Von

Dr. S. AISINMAN.

Mit 31 Abbildungen.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1897.

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Erster Band. 1896.

Heft 1: **Die Metallcarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3: **Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 9/10: **Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 11/12: **Kohlenstoffformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Zweiter Band. 1897.

Heft 1: **Die Benzoltheorie.** Von Dr. Willy Marckwald. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Der künstliche Aufbau der Alkaloide.** Von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3/5: **Die Chemie des Weines.** Von Dr. L. Grünhut. gr. 8. geh. M. 3.—
„ 6/7: **Ueber Tautomerie.** Von Prof. Dr. W. Wislicenus. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 8/9: **Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik** von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 10/11: **Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie.** Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildgn. gr. 8. geh. M. 2.—
„ 12: **Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

Soeben erschien:

Hilfsbuch für chemische Praktikanten.

Von Dr. B. Philips.

Mit 263 in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8. Preis M. 8.—

Mit dem vorliegenden Hilfsbuch beabsichtigt der Verfasser, dem Studirenden Winke zur Ausführung allgemeiner Operationen und Methoden zu geben, ihn in die Technik chemischer Arbeiten einzuführen, ohne die eigentliche analytische Praxis selbst zu berücksichtigen. Besonderes Gewicht ist auf eine ausführliche Erläuterung der Apparate gelegt, die durch beigegebene Abbildungen gefördert wird.

Aus der ersten Abtheilung sei die eingehende Behandlung der Wage hervorgehoben. In der zweiten werden in drei Kapiteln die gasförmigen, flüssigen und starren Körper und die einschlägigen Laboratoriums-Arbeiten und Apparate, wie Gasometer, Gasentwickler, Waschflaschen, Barometer, Manometer, Princip und Theorie der Wasserluftpumpen, Wasserstrahlgebläse, Zerkleinern fester Körper, Schlämmen erörtert. In der dritten Abtheilung „Mechanische und physikalische Gemische" sind u. a. das Dekantiren, das Filtriren, das Extrahiren, das Dialysiren, das Bestimmen der Löslichkeit, das Abdampfen, das Trocknen der Körper im Trockenschrank und Exsikkator u. s. w. abgehandelt. Die vierte Abtheilung enthält unter den „Bestimmungen der für den molekularen Bau charakteristischen Eigenschaften" u. a. die Bestimmung des specifischen Gewichts, die Arbeiten mit dem Polarisationsapparat, die Benutzung des Thermometers, des Thermostaten und Thermoregulators, die Destillation, die Sublimation, die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes, die Bestimmung der Molekulargewichte u. s. w.

Die Zusammenstellung und Bearbeitung des Buches darf als eine glückliche bezeichnet werden. *Apotheker-Zeitung (Berlin) 1897. Nr. 86.*

Digitized by Google

Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien.

Von

Hanns Freiherr v. Jüptner.

Mit 10 Abbildungen.

Mit den Ausdrücken Wärmewert, Brennwert, Heizwert oder Heizeffekt bezeichnet man jene Wärmemenge (meist in Kalorieen), welche von einer bestimmten Menge des Brennmateriales bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt wird.

Bezieht man diese Grösse auf die Gewichtseinheit, so wird sie als absoluter, bezieht man sie auf die Volumeinheit, so wird sie als spezifischer Heizeffekt bezeichnet.

Unter pyrometrischem Heizeffekt endlich versteht man die Angabe der Temperatur, welche durch die Verbrennung des betreffenden Feuerungsmateriales erzielt werden kann.

Im folgenden wird hauptsächlich von der Bestimmung des absoluten Heizwertes, als des meist gebrauchten, gesprochen werden. Derselbe wird entweder in Kalorieen, in Teilen des Heizeffektes von reinem Kohlenstoff, als „Verdampfungskraft", als einem bestimmten anderen Brennstoffe (meist weichem Holz) äquivalente Brennstoffmenge, oder als „von 1 g des Brennmateriales reduzierte Bleimenge" ausgedrückt.

Die Angabe des Heizwertes in Kalorieen ist nach dem bereits Gesagten ohne weiteres verständlich. Dividiert man diese Grösse durch 8080 (den Brennwert von 1 kg reinem Kohlenstoff nach Favre und Silbermann), so erhält man den Heizwert in Teilen des Brennwertes von reinem Kohlenstoff, und umgekehrt die erstere Angabe, wenn man letztere mit 8080 multipliziert.

Die Angabe des Heizeffektes eines Brennmateriales als „Verdampfungskraft" wurde zuerst von Karmarsch vorgeschlagen und

Digitized by Google

später von Playfair bei der Untersuchung englischer, von Brix bei preussischen, von Hartung und Stein bei sächsischen Kohlen u. s. w. in Anwendung gebracht. Man versteht darunter die Angabe jener Wassermenge, welche von der Gewichtseinheit des Brennstoffes in Dampf überführt werden kann. Man erhält sie, indem man den in Kalorieen ausgedrückten Heizeffekt durch 652 (die Wärmemenge, welche nach Régnault 1 kg Wasser von 0 ° C. zugeführt werden muss, um es in Dampf von 150 ° C. zu verwandeln) dividiert.

Für manche praktische Zwecke vergleicht man den Heizeffekt der Brennmaterialien mit dem eines anderen, d. h. man gibt die dem als Vergleichseinheit gewählten Feuerungsmateriale „äquivalenten Brennstoffmengen" an. Als Einheit wählt man meist einen Raummeter weiches Scheitholz, dessen Brennwert 9234 Wärmeeinheiten beträgt.

Die Angabe des Heizeffektes in der „von 1 g des Brennstoffes reduzierten Bleimenge" wird gelegentlich der Berthierschen Brennwertbestimmungsmethode besprochen werden.

Das Verhältnis der verschiedenen Arten, den absoluten Heizeffekt zum Ausdruck zu bringen, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Heizwert in		Verdampfungskraft	Heizwert berechnet auf 1 Raummeter weiches Scheitholz
Kalorieen	Bezug auf reinen Kohlenstoff		
1	0,00012376	0,0015337	0,00010827
8080	1	12,39	0,87503
652	0,080693	1	0,07069
9234	1,143	14,16	1

Um nun den thatsächlichen Brennwert eines Heizstoffes zu ermitteln, werden folgende verschiedene Wege betreten:

1. Direkte Bestimmung des Heizwertes und zwar:
   a) im kleinen, in Kalorimetern,
   b) im grossen, an Dampfkesseln.
2. Mit Hilfe empirischer Formeln unter Zugrundelegung gewisser chemischer Vorproben. Hierher gehören:
   a) Berechnung des Heizwertes aus der chemischen Zusammensetzung und zwar:
      α) aus der näheren Zusammensetzung und
      β) aus der Elementaranalyse;

Digitized by Google

b) **Ableitung des Heizwertes aus dem zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffquantum (Methode von Berthier);**

c) **mit Zugrundelegung einfacher chemischer Vorproben (Methoden von Gmelin und von Frh. v. Jüptner).**

I. Direkte Bestimmung des Heizwertes.

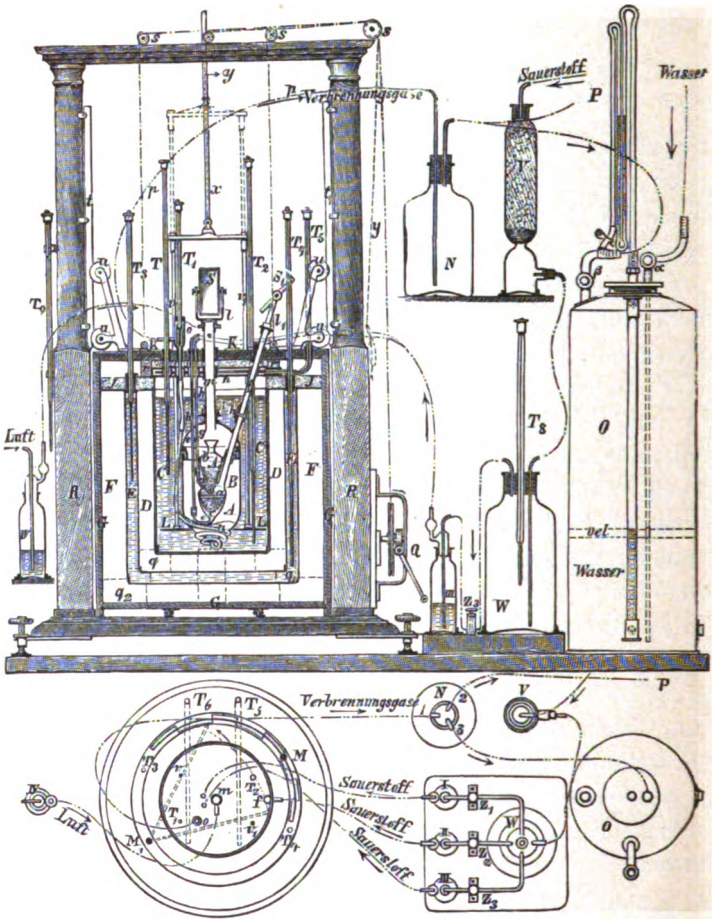
Unleugbar sind die hieher gehörigen Methoden die zweckmässigsten und sichersten; aber bei Durchführung dieser Versuche ist auf mancherlei Rücksicht zu nehmen, wenn verlässliche Resultate erlangt werden sollen. Besonders müssen alle Wärmeverluste und -zugänge vermieden werden, was bei kleineren Apparaten weit leichter zu bewerkstelligen ist als bei grossen, jedenfalls aber grosse Sorgfalt und Genauigkeit, und überall dort, wo es sich um Versuche in grossem Massstabe handelt, kostspielige Apparate erfordert. Dies ist der Grund, weshalb man sich in den meisten Fällen, wo es sich um exakte Brennwertbestimmungen handelt, kleiner Apparate (Kalorimeter) und nur in seltenen Fällen eigens zu diesem Zwecke konstruierter grosser Kalorimeterkessel bedient. Allerdings bringt die Durchführung der Heizwertbestimmungen im kleinen Massstabe den unleugbaren Nachteil mit sich, dass es sehr schwierig ist, aus der grossen, zur Untersuchung bestimmten Brennstoffmasse hierfür eine verlässlich richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, die klein genug ist, um in den fraglichen Apparaten zur Verbrennung gebracht werden zu können. Es sind daher nur solche Apparate zu empfehlen, mittels welcher eine einzelne Heizwertbestimmung so rasch und einfach, aber auch so sicher durchgeführt werden kann, dass es keinerlei Schwierigkeit bietet, von jeder zu untersuchenden Brennstoffprobe eine Serie von Heizwertbestimmungen auszuführen.

Aus diesem Grunde können wir von so einfachen und mit so vielen Fehlerquellen behafteten Apparaten, wie dem in Bolleys Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen (6. Aufl. p. 626 ff.) beschriebenen Kalorimeter, oder das Bolleysche Dampfkalorimeter (l. c. p. 628) und ähnliche ganz absehen. Auch die älteren Verbrennungskalorimeter von Dulong, sowie von Favre und Silbermann sind so bekannt, dass dieselben hier übergangen werden können; es wird hier genügen, einige der neueren Apparte zu besprechen.

Digitized by Google

Das Schwackhöfersche Kalorimeter [1]) ist in Fig. 1 abgebildet. Es gestattet, die Versuchsfehler auf ein Minimum zu reduzieren und eine ziemlich beträchtliche Menge des Brennstoffes (bis zu 10 g) zur Verbrennung zu bringen.

Fig. 1.



Zur Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters (= Wärmekapazität desselben) füllt man das Gefäss CC mit Wasser von genau

[1]) F. Schwackhöfer, „Kalorimetrische Wärmebestimmung der Brennmaterialien", Zeitschr. f. analyt. Chemie 1884, 4. Heft. Jüptner, Prakt. Handbuch f. Eisenhüttenchemiker", p. 217 und „Die Untersuchung von Feuerungsanlagen", p. 150.

Digitized by Google

gemessener Temperatur, senkt durch m in die Verbrennungskammer AA_1 ein empfindliches Thermometer und wartet (unter öfterem Hin- und Herbewegen des Mischers LL) bis die beiden Thermometer T_1 und T_2 untereinander, wie auch mit dem in AA_1 befindlichen gleiche Temperatur zeigen. Nun macht man noch weitere Bestimmungen in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede, dass man CC zunächst zur Hälfte mit Wasser von Lufttemperatur füllt und dann Wasser von 45° nachgiesst. Aus dieser Angabe berechnet sich der Wasserwert des Kalorimeters.

Um eine Heizwertbestimmung auszuführen, wird das Kalorimetergefäss CC mit einer genau gemessenen Menge Wasser von Lufttemperatur gefüllt und (in der Regel) 5 bis 6 g der zu prüfenden Mineralkohle, sowie 2 bis 4 g Zuckerkohle eingewogen. Das Kohlenquantum muss so gewählt werden, dass die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers nicht viel von 10° abweicht. Die Verbrennungsdauer beträgt 55 bis 60 Minuten. Die gewünschte Temperatursteigerung kann man durch Anwendung einer grösseren oder geringeren Menge Zuckerkohle beliebig regulieren.

Die Mineralkohle wird in der Platinkammer A abgewogen. Bei vorsichtiger Handhabung fällt von der fein gepulverten Mineralkohle keine Spur durch das Platinsieb e. Ist das Sieb nicht fein genug gelocht, so lässt sich dadurch abhelfen, dass man auf dasselbe etwas gröbere, abgesiebte Zuckerkohle ausbreitet, abwägt, und dann erst das Mineralkohlenpulver aufschüttet. Die Platinkammer A_1 dient zur Aufnahme der Zuckerkohle.

Nach dem Abwägen wird die Platinkammer zusammengesetzt, mit Hilfe der Muffen im Mantelgefässe B befestigt und letzteres verschraubt. Man wartet 15 bis 30 Minuten, bis das Gefäss B, welches sich durch das Anfassen mit den Händen etwas erwärmt hat, wieder abgekühlt ist, lässt sodann die Deckplatte K herab, fügt die Thermometer T_1, T_2 und T_7 ein, stellt die erforderlichen Schlauchverbindungen her und setzt die beiden zur Beobachtung des Verbrennungsprozesses dienenden Spiegel S und S_1 auf.

Man wartet nun so lange, bis die Temperatur konstant geworden ist, liest sodann alle Thermometer ab und beginnt mit der Verbrennung.

Zu diesem Zwecke lässt man aus einem (in der Zeichnung nicht dargestellten) Gasometer Sauerstoff (nachdem er den mit Natronkalk gefüllten Trockenturm V und die Flasche W — in welcher die Temperatur des Sauerstoffes mittels des Thermometers T_8 gemessen wird — und, sich in 3 Zweige teilend, die mit konzentrierter Schwefel-

Digitized by Google

säure gefüllten Waschflaschen I, II und III passierte) in die Mitte der Verbrennungskammer eintreten, hebt die Verschlusskappe mit dem Spiegel S ab, bringt durch Einfallenlassen eines kleinen, glimmenden Holzsplitters durch das Rohr m die Zuckerkohle in A_1 zur Entzündung und setzt den Spiegel wieder auf. Gleich darauf lässt man den grossen Aspirator O in Wirksamkeit treten, verschliesst die Flasche N und setzt nach einigen Minuten auch den kleinen (in der Figur nicht abgebildeten) Aspirator P in Thätigkeit.

Der Wasserzufluss wird so reguliert, dass in O ungefähr $^5/_6$ und in P $^1/_6$ des ganzen Gasquantums aufgesammelt wird. Das Gesamtvolumen beträgt bei jeder Verbrennung etwa 25 bis 30 l.

Das Mantelgefäss B steht mittels der mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche IV mit der äusseren Luft in Verbindung, damit in der Verbrennungskammer immer normaler Druck herrsche. Dies ist notwendig, da bei der geringsten Druckdifferenz sich Rauch bildet. D ist mit Eiderdaunen, E mit Wasser und F mit Flaumen gefüllt; ausserdem ist der äussere Kasten noch mit Filz bekleidet.

Die Glut zieht sich in der Zuckerkohlenschicht allmählich abwärts, verlischt oben und brennt nur unten auf dem Siebe d fort. Sobald die Glut unten angelangt ist (was sich an dem Lichtreflexe in dem Rohre f wahrnehmen lässt), erfolgt auch die Entzündung der Mineralkohle in der unteren Kammer von selbst, indem kleine, glühende Zuckerkohlenteilchen durch das grossgelochte Sieb d auf die Mineralkohle fallen. Nachdem die Mineralkohle an einer Stelle glüht, verstärkt man den Sauerstoffstrom durch f und lässt auch durch das Rohr g Sauerstoff eintreten. Die Glut verbreitet sich alsbald über die ganze Oberfläche der Mineralkohle und die Verbrennung dieser letzteren erfolgt allmählich von oben nach unten. Gegen Ende der Verbrennung wird die Sauerstoffzuleitung durch g abgesperrt und jene durch e dafür geöffnet.

Bei regelrechtem Gange muss die Kohle ruhig fortbrennen; es darf keine Spur von Rauch in der Flasche N zum Vorschein kommen (was lediglich von der richtigen Regulierung der beiden Sauerstoffströme abhängt), und muss sowohl die Mineralkohle, als auch die Zuckerkohle vollständig verbrennen. Selbst bei ganz korrekter Füllung und Zusammenstellung des Apparates gehört aber immer noch eine gewisse Uebung dazu, die Verbrennung tadellos zu Ende zu führen.

Während der Verbrennung wird in regelmässigen Zeitintervallen (immer nach Ablauf von je 2 l aus dem grossen Aspirator) das

Digitized by Google

Thermometer T_7 abgelesen (mit Lupe auf 0,01 ° genau) und sodann der Mischer LL einigemale auf und ab bewegt.

Ist die Kohle auf beiden Feuerherden ausgebrannt, so werden die Sauerstoffzuleitungen abgesperrt und die beiden Aspiratoren ausser Thätigkeit gesetzt. Man mischt jetzt so lange, bis die beiden inneren Thermometer T_1 und T_2 gleiche Temperatur zeigen, wartet, bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet und liest alsdann alle Thermometer (einschliesslich T_9 für die Lufttemperatur und T_{10} für die Temperatur des Gases im grossen Aspirator) der Reihe nach ab. Das Temperaturmaximum im Gefässe C bleibt durch etwa 5 Minuten vollkommen konstant, so dass sich dieser Punkt mit voller Sicherheit bestimmen lässt.

Nachdem die Gasvolumen in den beiden Aspiratoren abgelesen sind, wird O durch den Hahn a so weit mit Wasser gefüllt, dass bei β Oel (um die CO_2-Asorption durch das Sperrwasser zu verhindern, ist letzteres mit einer Oelschicht gedeckt) zum Vorschein kommt. Das im kleinen Aspirator P befindliche Gas wird analysiert. Bei richtiger Regulierung der Sauerstoffzufuhr bleibt der CO-Gehalt des Gasgemisches in der Regel unter 0,5 %. Finden sich andere brennbare Gase nur in Spuren, so muss die Brennwertbestimmung wiederholt werden.

Der Apparat gibt sehr gute Resultate, doch stehen seiner allgemeineren Anwendung der hohe Preis und die Umständlichkeit seiner Anwendung im Wege.

Ganz ähnlich, aber weit billiger ist das Kalorimeter von Alexejew[1]), das in Fig. 2 abgebildet ist. Um den Verbrennungsprozess besser beobachten zu können, ist die Verbrennungskammer aus Glas hergestellt. Die Kohle wird in kleinen Körnern in die Platindrahtnetzhülse a gebracht, Platinschwamm darüber gelegt und in den Apparat eingeführt. Die Entzündung der Kohle erfolgt mittels eines Wasserstoffstroms, der auf den Platinschwamm trifft.

Zur Ableitung der Verbrennungsgase ist an der Verbrennungskammer ein gläsernes Schlangenrohr angeordnet. Durch den Kork, mit welchem die zentrale Oeffnung der ersteren verschlossen ist, reicht ein Glasstab a, an welchem die vorerwähnte Platindrahtnetzhülse befestigt ist. Durch eine zweite Bohrung desselben Korkes wird mittels der Glasröhre b die Zufuhr des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffes bewerkstelligt.

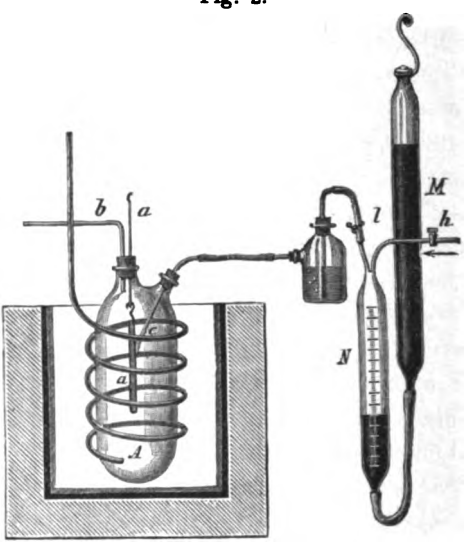
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, **19**, p. 1560.

Digitized by Google

Die seitliche Tubulatur endlich ist ebenfalls mit einem Korke verschlossen, in dessen Bohrung das dünne Glasrohr e steckt, an dessen unterem Ende eine Platinspitze angebracht ist, mittels welcher aus dem Wasserstoffgasometer N Wasserstoffgas zugeführt werden kann. Um die Kohle anzuzünden, öffnet man den Hahn l des Gasometers und richtet die Spitze der genannten Röhre auf den Platinschwamm. Das hierdurch entzündete Wasserstoffgas setzt die Kohle in Brand. Ist dies gelungen, so schliesst man den Hahn und liest das verbrauchte Wasserstoffvolum ab. Die durch Verbrennung des Wasserstoffes entwickelte Wärmemenge wird natürlich berechnet und von der gesamten Wärmeproduktion in Abzug gebracht.

Fig. 2.



Das Kalorimeter ist das gewöhnliche Berthelotsche aus dünnem Messingblech; es befindet sich in einem polierten Messingcylinder, welcher wieder in einem doppelwandigen Gefäss mit Wasser steht[1]). Das Kalorimeter fasst 2500 ccm; eine Wassermenge, welche bei Anwendung eines helikoïdalen Rührers und Schlangenrohres an der Verbrennungskammer vollkommen genügt, um die gesamte in der Kammer produzierte Wärme auf das Kalorimeter zu übertragen. Die Temperatur wird an einem in $^1/_{50}{}^0$ geteilten Bodinschen Thermometer (auf 0,005 °) abgelesen. Die Erwärmung des Kalorimeters schwankt zwischen 1,5°

[1]) Berthelot, Mecanique chimique.

Digitized by Google

und 2 ° C., so dass die Korrektion wegen der Abkühlung nie mehr als 0,02 ° beträgt. Diese Korrektion wird nach Regnault-Pfaundler[1]) ausgeführt, was nach den Versuchen von H. Lugiginin vollkommen genügt.

Das Thompsonsche Kalorimeter, das zwar für sehr exakte Bestimmungen nicht geeignet, aber sehr einfach und für praktische Zwecke hinreichend ist, beschreibt Timmerhans[2]). Es besteht aus einer kupfernen Verbrennungsröhre, welche in vertikaler Stellung auf einer Scheibe befestigt und von einem weiten Cylinder umgeben ist, der oben geschlossen, unten offen, durch Klauen und Federn an der Scheibe festgehalten wird. An der Decke des äusseren Cylinders befindet sich ein Rohr mit Hahn und nahe dem unteren Rande enthält dasselbe eine Anzahl Oeffnungen. Der Apparat kommt in ein graduiertes, mit Wasser gefülltes Glasgefäss, die fein gepulverte und gesiebte Kohle wird in einem Mörser mit Pottasche und Salpeter innig gemengt, partieenweise in den inneren Cylinder eingetragen, festgestampft und obenauf eine ½ Zoll hohe Schicht von gut getrocknetem Baumwollendocht gebracht, welcher mit einer Lösung von Salpeter oder salpetersaurem Bleioxyd getränkt ist. Der Docht wird entzündet, der äussere Cylinder rasch aufgesteckt und das Ganze in das Glasgefäss versenkt, in welchem sich eine bestimmte Menge Wasser befindet. Die Kohle verbrennt, die Gase dringen durch die Oeffnungen des äusseren Cylinders und erwärmen das Wasser. Schliesslich wird der Hahn am oberen Ansatzrohre des äusseren Cylinders geöffnet, so dass das Wasser auch in dessen Inneres dringt und der Apparat im Glasgefässe hin und her bewegt, um dem Wasser eine gleichförmige Temperatur zu erteilen, welche an dem Thermometer abgelesen wird. Die Versuche waren mit 2 g Brennstoff angestellt. Die Anfangstemperatur des Wassers im Kalorimeter soll etwas niedriger sein als die Lufttemperatur.

Das Fischersche Kalorimeter[3]) ist aus der Abbildung (Fig. 3) in seiner neuen vereinfachten Gestalt ersichtlich. Der Einsatz p o kann statt aus Silber oder Platin auch aus Nickel hergestellt werden; selbst der zur Aufnahme des zu kleinen Cylinderchen zusammen-

---

[1]) Lehrbuch der Physik II. Bd. Jüptner, Untersuchung von Feuerungsanlagen, p. 160.

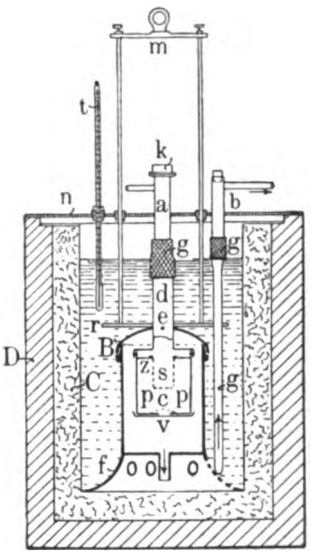
[2]) Revue univ. des mines 1888, **1**, p. 107.

[3]) Journ. f. Gasbel. 1891, **21**, p. 108. Polyt. Journ. 1891, **280**, p. 63, 89, 136. Fischer, Chem. Techn. d. Brennstoffe, p. 541.

Digitized by Google

gepressten Brennstoffes bestimmte Kanal s kann aus Nickeldraht gemacht sein. Der Rührer r, der früher mittels Schnur und Rolle bewegt wurde, wird nun von Hand in Bewegung gesetzt. Das Thermometer t wird mit Loupe auf 0,01° genau abgelesen. Der zur Verbrennung benützte Sauerstoff tritt bei a ein. Ist der Apparat mit der Probe beschickt, das Kalorimeter mit Wasser gefüllt, der Deckel n aufgelegt, der Aufsatz a mit der Sauerstoffzuleitung, b mit den Absorptionsapparaten verbunden, so wird das Thermometer t eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht ändert. Nun lässt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft einen kleinen glühenden Kohlensplitter (0,0015 bis 0,0020 g) ein, setzt sofort k wieder fest auf und verstärkt gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald nach wenigen Sekunden das schwache Leuchten des Aufsatzes a die beginnende Verbrennung anzeigt, lässt man den Sauerstoff so rasch eintreten, dass in der Minute 5 bis 6 l zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes a, dass die Verbrennung nachlässt, so mässigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $^1/_3$. Die Verbrennung dauert 1 $^1/_2$ bis 2 Minuten. Nach weiteren 2 bis 3 $^1/_2$ Minuten zeigt das Thermometer den höchsten Stand, womit der Versuch beendet ist. Die aus dem Kalorimeter entweichenden Verbrennungsgase passieren eine Reihe von folgenden Apparaten: eine kleine Waschflasche mit Kalilauge zur Beurteilung des Gasstromes, 2 U-Röhren mit Natronkalk, eine mit Chlorcalcium, ein glühendes Rohr mit Kupferoxyd, ein Chlorcalcium- und 2 Natronkalkröhren. Letztere 3 Apparate werden, um die Menge unverbrannt entweichender Gase zu bestimmen, vor und nach deren Versuche gewogen. Bezüglich weiterer Details siehe die früher angeführten Litteraturangaben.

Fig. 3.



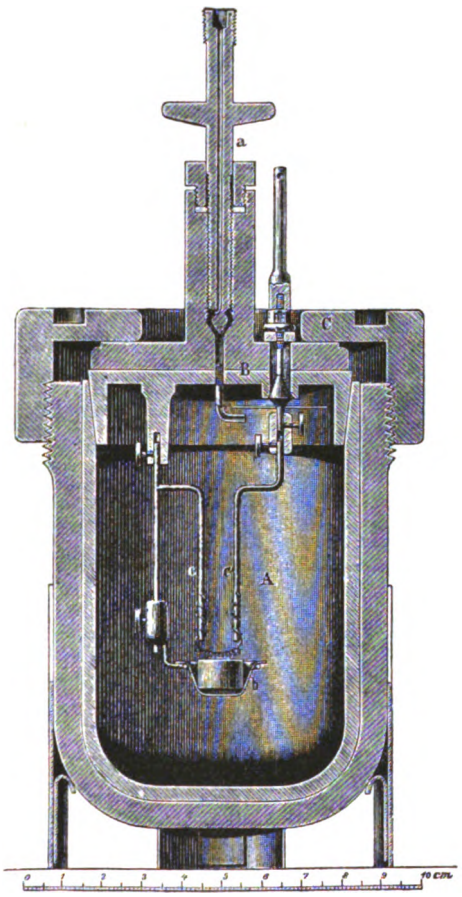
Bei den vorstehend beschriebenen Apparaten hat man immer mit der Schwierigkeit zu kämpfen, eine vollständige Verbrennung zu erzielen und umständliche Operationen und Beobachtungen auszuführen. Seit Hempel nachwies, das 1 g Kohle in einem Gefässe von $^1/_4$ l Inhalt in Sauerstoff von 12 kg Druck per 1 qcm mit Sicherheit voll-

Digitized by Google

ständig verbrannt werden kann, und Berthelot nach diesem Prinzipe seine kalorimetrische Bombe konstruierte, wurden eine Reihe ähnlicher Apparate angegeben, von welchen hier folgende erwähnt werden mögen.

Der Apparat von Stohmann (Fig. 4) besteht aus der aus hartem Stahl gedrehten und mit einem starken Platinfutter versehenen

Fig. 4.



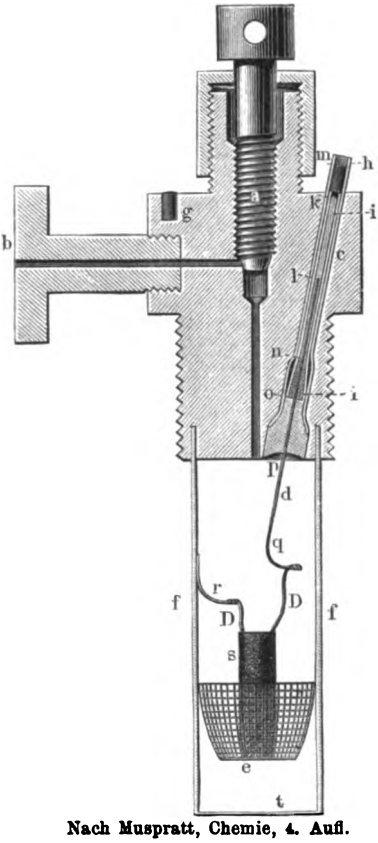
Nach Journal f. praktische Chemie 39. Bd. p. 509.

Bombe A, dem gut eingeschliffenen Platindeckel B und der aufschraubbaren Stahlkappe C. Durch letzteren wird B und der darauf befestigte Stahlaufsatz fest angedrückt. Die ihrer Länge nach durchbohrte Schraube a dient sowohl zum Einpressen des Sauerstoffes und Ausströmenlassen der rückständigen Gase nach dem Versuche, als auch zum luftdichten Verschluss der Bombe. Im Inneren der letzteren

Digitized by Google

befindet sich, getragen von einem aus Platin gefertigten und unten in einen in vertikaler Richtung verstellbaren Ring endenden Träger, das zur Aufnahme der Brennstoffe dienende Platinschälchen b, sowie die beiden Poldrähte c und c_1, deren ersterer mit der Bombe leitend verbunden, letzterer aber (durch Kautschuk und Elfenbein) isoliert ist. Diese Isolierung ist durch ein darunter angebrachtes Glimmerscheibchen gegen die Einwirkung der Verbrennungsscheibe geschützt.

Fig. 5.



Nach Muspratt, Chemie, 4. Aufl.

Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff wird entweder mit einer (von Golaz in Paris konstruierten) Pumpe unter einem Drucke von 25 Atm. eingepresst, oder aus den käuflichen eisernen Flaschen, welche dieses Gas unter einem Drucke von 100 Atm. enthalten, einströmen gelassen.

Die Entzündung erfolgt durch Abschmelzen einer zwischen den beiden Poldrähten angeordneten Spirale aus feinstem Blumendraht von 50 mm Länge und 0,0057 g Gewicht, wofür (da nach Berthelot 1 g Eisen beim Verbrennen zu Fe_3O_4 1601 Kal. entwickelt) 9,1 Kal. in Abzug zu bringen sind. Auch die bei der Verbrennung unter so hohem Drucke aus dem in der Bombe zurückgebliebenen Luftreste gebildete Salpetersäure muss bestimmt und für dieselbe eine Korrektur angebracht werden.

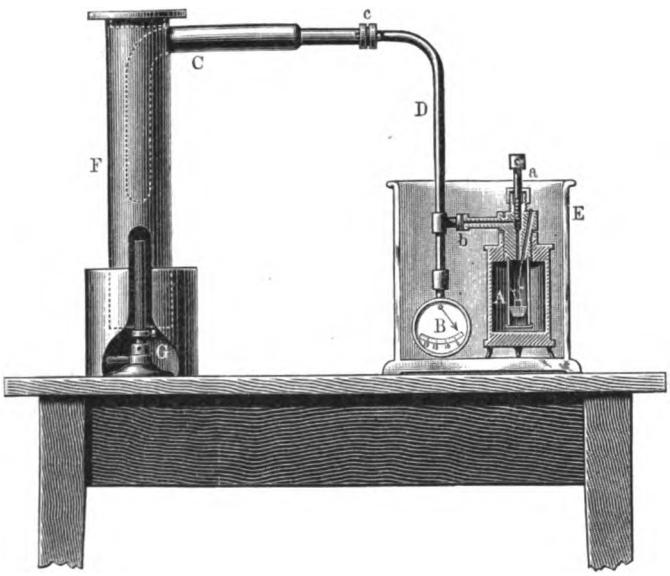
Die Verbrennung verläuft äusserst schnell, ja explosionsartig; für die Temperaturbeobachtung sind 5 Minuten hinreichend — lauter Umstände, welche zu gunsten dieser Methode sprechen. Selbstverständlich muss der Wasserwert des Apparates mit grösster Sorgfalt ermittelt werden.

Die Hempelsche Modifikation der kalorimetrischen Bombe ist aus Fig. 5, 6 und 7 ersichtlich, welche für sich verständlich sind. Die Bombe besteht aus einer schmiedeeisernen Röhre, in welche der

Digitized by Google

in Fig. 5 abgebildete schmiedeeiserne Pfropfen eingeschraubt wird. Die Brennstoffprobe s wird in cylindrische Körperchen gepresst, welche von einem dünnen Platindraht DD durchzogen sind. Zu seiner Aufnahme dient das von den Eisendrähten f getragene Platinkörbchen e. Das eine Ende des Platindrahtes DD wird durch r mit f, das andere mit dem Platindrahte g leitend verbunden. Letzterer ist durch Gips (p), den Gummischlauch l und das mit Woodscher Legierung gefüllte Glasröhrchen (ii) isoliert. Zur Herstellung des Kontaktes dient ein Tropfen Quecksilber (h). Die Eisenplatte t dient zur Aufnahme etwa durch das Platinkörbchen e fallender Brennstoffteilchen.

Fig. 6.



Nach Muspratt, Chemie, 4. Aufl.

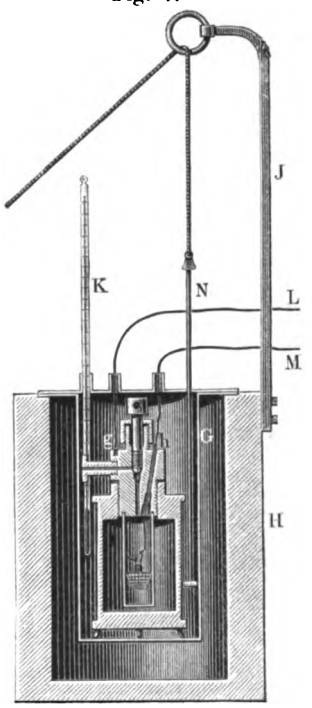
Die Sauerstofffüllung unter 12 Atm. Druck erfolgt entweder in der früher beschriebenen, oder in der in Fig. 6 abgebildeten Weise. Die Verbrennungskammer wird mittels der Flanschen b und c und des Rohres D mit dem aus Schmiedeeisen hergestellten und mit einem Gemenge von gleichen Teilen Braunstein und Kaliumchlorat beschicktem Sauerstoffentwickelungsapparate C und dem Manometer B verbunden. G ist ein Bunsenbrenner, F ein Schutzcylinder, dessen Schlitz vom Experimentator abgewendet ist. Verbrennungskammer und Manometer stehen in dem mit Wasser gefüllten Standgefässe E. Man entwickelt so lange Sauerstoff, bis 6 Atm. Druck erreicht sind,

Digitized by Google

lässt durch Lüften der Flansche c so lange Sauerstoff entweichen, bis das Manometer auf 0 zeigt, schliesst c wieder und entwickelt noch so lange Sauerstoff, bis ein Gasdruck von 12 kg per 1 qcm erreicht ist.

Nun wird das Schraubenventil geschlossen, die Verbrennungskammer in das 1 l Wasser fassende Kalorimeter G (Fig. 7), das in das Holzgefäss H eingehängt ist, eingesetzt, die Quecksilberkontakte mit einer Tauchbatterie hergestellt und die Entzündung bewirkt. Zur Ausgleichung der Temperatur, die am Thermometer K abgelesen wird, dient der Rührer N. Die eigentliche kalorimetrische Bestimmung dauert 15 Minuten, die Vorbereitungen 1 Stunde.

Fig. 7.



Nach Muspratt, Chemie, 4. Aufl.

Wegen des relativ niederen Preises und grosser Genauigkeit der erhaltenen Resultate sehr empfehlenswert ist die von M. Mahler in Paris konstruierte und von Golaz erzeugte kalorimetrische Haubitze (obus calorimétrique), Fig. 8. Der Apparat hat folgende Bestandteile:

1. Eine „Haubitze" B aus vorzüglichem mittelweichem Stahl, über einen Dorn geschmiedet. Dieser Stahl, etwas weicher als Kanonenstahl, hat eine absolute Festigkeit von 55 kg pro 1 qmm und 22 % Dehnung. Die Qualität des Stahles wurde sorgfältig gewählt, nicht allein wegen des Widerstandes, welchen die Verbrennungskammer zu leisten hat, sondern hauptsächlich um die Emaillierung (siehe unten) zu erleichtern.

Die Haubitze fasst 654 ccm und ihre Wände sind 8 mm dick. Sie wurde deshalb so gross gewählt, um in jedem Falle der vollständigen Verbrennung der Kohle durch einen unzweifelhaften Sauerstoffüberschuss sicher zu sein, selbst wenn die Reinheit des verwendeten käuflichen Sauerstoffgases etwas zu wünschen übrig lassen sollte; sowie, damit in derselben auch brennbare Industriegase zur Verbrennung gebracht werden können. Die ogivale Form wurde gewählt, um das Emaillieren zu erleichtern; auch ist sie leicht zu schmieden. Die Haubitze ist aussen vernickelt, innen aber durch einen Emaill-

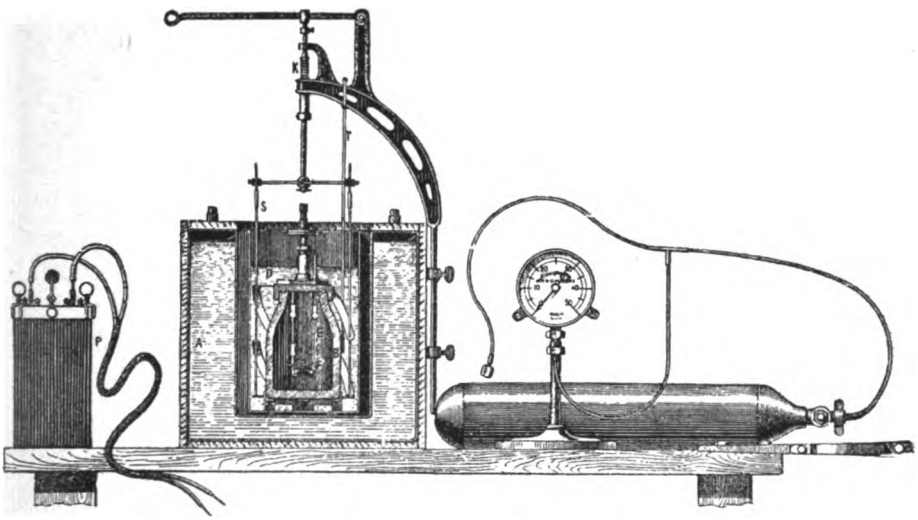
Digitized by Google

überzug gegen die schädliche Einwirkung der Salpetersäure geschützt, die bei der Verbrennung immer entsteht.

Der aufschraubbare Deckel wird durch eine Bleischeibe gedichtet und trägt einen Hahn mit konischem Gewinde, der zum Einleiten des Sauerstoffes dient. Eine Elektrode, welche die zur Aufnahme der Brennstoffprobe bestimmte Platinkapsel i trägt, ist am Deckel befestigt, während die andere durch den Platinstab F verlängerte Elektrode E wohl isoliert durch denselben hindurchgeht.

2. Die übrigen Bestandteile des Apparates sind das Kalorimeter D, die Kalorimeterumhüllung A und der Rührer S.

Fig. 8.



3. Ferner sind noch zu erwähnen: Das Thermometer, welches in 0,01 ° getheilt ist, die Elektrizitätsquelle P (Reibungselektrisiermaschine oder Bichromatbatterie von 10 Volts) und ein Minutenzähler (Uhr oder Sanduhr).

4. Den Sauerstoff entnimmt Mahler einer Flasche, wie sie von der Compagnie continentale d'oxygéne geliefert wird. Da die angemessene Pressung zur Verbrennung von 1 g Steinkohle etwa 25 Atm. beträgt, die Flaschen aber 1200 l (120 Atm.) enthalten, reicht eine solche für etwa 100 Bestimmungen.

Um die Einfachheit einer Heizwertbestimmung mit den kalorimetrischen Bomben zu zeigen, möge hier eine mit Mahlers Apparat durchgeführte Bestimmung als Beispiel angeführt werden.

Digitized by Google

Das Kalorimeter enthält 2200 g Wasser; der Wasserwert der Haubitze und ihrer Annexe beträgt 481 g. Untersuchungsobjekt ist eine Steinkohle von Montrambert, von welcher 1 g eingewogen wurde.

Der beobachtete Temperaturunterschied betrug 3,12°; der (wegen der Wärmestrahlung) korrigierte 3,15°, die entsprechende Wärmemenge 2,681 × 3,15 = 8,445 Kal.

Von diesem Werte müssen jene Wärmemengen abgezogen werden, welche bei der Verbrennung des Eisendrahtes, der zur Entzündung diente, und bei der Bildung von 0,14 g Salpetersäure entwickelt wurden, nämlich:

	Kal.
Bei Verbrennung von 0,025 g Eisendraht 0,025 × 1,6	= 0,040
„ Bildung von 0,140 Salpetersäure 0,14 × 0,23	= 0,032
Summa	0,072

Somit wurden bei Verbrennung der Kohle 8,445 — 0,072 = 8,373 Kal. entwickelt und der Brennwert derselben ergibt sich zu 8373 Kal.

Die kleine Menge der aus dem Schwefelgehalte der Steinkohlen gebildeten Schwefelsäure wurde nicht berücksichtigt.

Ganz analog erfolgt auch die Brennwertbestimmung von Gasen[1]).

N. W. Lord und F. Haas[2]), welche sich gleichfalls der Mahlerschen Haubitze bedienen, haben gefunden, dass zur vollständigen Verbrennung ein Druck von 16 bis 17 Atm. genügt. Der Schwefel der Kohle wird vollständig zu Schwefelsäure oxydiert, und wird nach Auswaschen der Bombe in bekannter Weise bestimmt.

Von der Beschreibung der Versuchsdampfkessel, welche zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im grossen bestimmt sind, muss hier abgesehen werden, nur ist zu betonen, dass hierzu ein gewöhnlicher Dampfkessel in keinem Falle hinreicht. Sind dieselben nicht thatsächlich vollkommene Kalorimeter, so ist es viel zweckmässiger, einen der eben beschriebenen kleinen Apparate zu benützen und die Probe mehrmals zu wiederholen.

---

[1]) H. Frh. v. Jüptner, Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium, 2. Bd. p. 444.

[2]) Trans. Am. Inst. Ming. Eng., Chicago Meeting, Februar 1897.

Digitized by Google

II. Berechnung des Heizwertes der Brennstoffe mit Hilfe empirischer Formeln.

a) Aus der Elementaranalyse.

Sämtliche feste Brennstoffe sind ein Gemenge verschiedener chemischer Verbindungen. Da dieselben im allgemeinen auch verschiedene Brennwerte besitzen, so ist es im voraus klar, dass die Berechnung des Heizwertes der festen Feuerungsmaterialien aus ihrer Elementarzusammensetzung keine genauen Resultate ergeben kann. Immerhin ist für gewisse Brennstoffarten und bei Benützung geeigneter empirischer Formeln ein Resultat zu erzielen, das für viele praktische Zwecke hinreicht.

Nach Dulong bedient man sich gewöhnlich für Steinkohlen der Formel:

$$p = \frac{A\,C + B\left(H - \frac{O}{8}\right)}{100}$$

während man für Braunkohlen (Torf und Holz) die Formel

$$p = \frac{8080\,C + 29\,633\,H_1 - 637\,(W + W_1)}{100}$$

benützt. In denselben bedeuten:

C	den	Prozentgehalt	an Kohlenstoff
H	„	„	„ Wasserstoff
O	„	„	„ Sauerstoff
H_1	„	„	„ disponiblem Wasserstoff $\left(H_1 = H - \frac{O}{8}\right)$
W	„	„	„ chemisch gebundenem Wasser
W_1	„	„	„ hygroskopischem Wasser
A	den	Brennwert	von Kohle } nach einem der in den folgenden Tabellen gegebenen Werten
B	„	„	„ Wasserstoff zu flüssigem Wasser }
8080	„	„	„ Kohlenstoff nach der gewöhnlichen Annahme
29633	„	„	„ Wasserstoff zu Wasserdampf und
637	die Verdampfungswärme des Wassers.		

Werte von A (Verbrennungswärme der Kohle):

1. Stark ausgeglühte Holzkohle, auf reinen Kohlenstoff bezogen.

1852, Favre u. Silbermann	A = 8081 Kal.
1868, Scheurer-Kestner	= 8103 „
1889, Berthelot	= 8137 „

Digitized by Google

2. Zuckerkohle.

1852, Favre u. Silbermann	A = 8040	Kal.
1884, Schwackhöfer	= 7982	„

3. Graphit.

1852, Hochofengraphit, Favre u. Silbermann .	A = 8047	„
1889, „ Berthelot	= 7901	„
1852, natürlicher Graphit, Favre u. Silbermann	= 7797	„
1852, Retortengraphit, Favre u. Silbermann .	= 7762	„

4. Diamant.

1852, Favre u. Silbermann	A = 7770	„
1889, Berthelot	= 7859	„

Werte von B (Verbrennungswärme des Wasserstoffes zu flüssigem Wasser:

1838, Dulong	B = 34587	Kal.
1841, Hess	= 34792	„
1848, Andrews*)	= 33808	„
1852, Favre u. Silbermann	= 34462	„
1845, Grassi	= 34666	„
1852, Joule	= 33553	„
1872, J. Thomsen	= 34180	„
1880, Berthelot	= 34600	„
1881, C. v. Than*)	= 33863	„
1881, C. v. Than*)	= 33964	„
1877, A. Schuller u. V. Wartha	= 34126	„
1884, Witz*)	= 34161	„

Die mit Sternchen bezeichneten Werte gelten bei konstantem Volum, auf konstanten Druck umgerechnet erhält man dafür die Werte:

1848, Andrews	B = 34215	Kal.
1881, C. v. Than	= 34270	„
1881, C. v. Than	= 34371	„
1884, Witz	= 34568	„

Durch die Verbrennung des „schädlichen" oder verbrennlichen Schwefels wird auch Wärme entwickelt; um dieselbe zu berücksichtigen, fügt man häufig zu dem nach einer der vorhergehenden Formeln berechneten Heizwerte noch das Produkt aus dem Prozentgehalte an verbrennlichem Schwefel (S) mit $\frac{2500}{100}$ Kal. hinzu.

Wie gross die Abweichungen zwischen den berechneten und den direkt ermittelten Werten ausfallen, zeigt nachstehende Zusammenstellung (die Analysen der Kohlen sind grösstenteils in den am Schlusse gegebenen Tabellen angeführt).

Digitized by Google

	Art der Kohle	Verbrennungswärme in Kalorieen: direkt ermittelt	Verbrennungswärme in Kalorieen: nach Dulongs Formel berechnet	Unterschied: in Kalorieen	Unterschied: in % des berechneten Wertes	Anmerkung
Saarkohlen	St. Ingbert	7704	7981	— 277	— 3,6	Münchner Heizversuchsstation
	Dudweiler I	7801	7938	— 132	— 1,7	
	Heinitz Dechen	7446	7582	— 136	— 1,8	
	König I	7286	7528	— 242	— 3,2	
	Mittelbexbach, Flöz 6	7188	7496	— 308	— 3,8	
	St. Ingbert II	7265	7382	— 117	— 1,6	
	Reden Merchweiler	7031	7319	— 288	— 3,9	
	St. Ingbert III	7065	7291	— 226	— 3,8	
	Mittelbexbach, Flöz 9	7210	7272	— 62	— 0,9	
	„ „ 3	7113	7173	— 60	— 0,8	
	Friedrichsthal	7047	7079	— 32	— 0,4	
	Mittelbexbach, Flöz 10	7155	7022	+ 133	+ 1,9	
	Ziehwald II	6728	7021	— 293	— 4,2	
	Luisenthal	6673	6733	— 140	— 1,8	
	Griesborn	6075	5910	+ 165	+ 2,8	
	Schwarzer Lignit, Kirgisensteppe	4860	4800	+ 60	+ 1,25	W. Alexejew; zur Berechnung diente die Formel $p = 80{,}8\,C + 345\left(H - \frac{O}{8}\right)$, worin C, H und O den Prozentgehalt an Kohlenstoff, Gesamtwasserstoff und Sauerstoff bedeuten.
	Kohle von Menselinsk a. d. Kama	5830	5601	+ 229	+ 4,09	
	Brauner Lignit, Kirgisensteppe	5875	5629	+ 246	+ 4,37	
	Kohle von der Petschora	5792	5485	+ 307	+ 5,59	
	„ „ „ Malewka (Gouv. Tula)	6565	6137	+ 428	+ 6,97	
	Russische Boghead I, Riasan	8595	7755	+ 840	+10,78	
	Kohle von Tschulkowo, Riasan	6918	6715	+ 203	+ 3,02	
	„ „ Ferghana	6821	6597	+ 224	+ 3,39	
	Guschér (Gagat) von Helat, Kaukasus	7554	7120	+ 434	+ 6,09	
	Kohle von Helat, Kaukasus	7120	6934	+ 186	+ 2,68	
	Russ. Boghead II, Gouv. Tula	9104	9240	— 136	— 1,47	
	Steinkohle von Gangul	7302	7241	+ 61	+ 0,84	
	„ „ Tkwebuli, Kaukasus	7525	7476	+ 49	+ 0,65	
	„ „ Sosna, Altai	7600	7755	— 155	— 1,99	
	„ „ Werchne-Gubach, Ural	8116	8064	+ 52	+ 0,64	
	„ „ der Insel Sachalin	8207	8253	— 46	— 0,56	
	„ „ Rutschenkowo, Donetz	8230	8018	+ 212	+ 2,64	
	Albertit (Asphalt)	9433	9693	— 260	— 2,68	
	Kohle von der Kamenskhütte	8200	8556	— 356	— 4,16	

Digitized by Google

Art der Kohle	Verbrennungswärme in Kalorieen: direkt ermittelt	Verbrennungswärme in Kalorieen: nach Dulongs Formel berechnet	Unterschied: in Kalorieen	Unterschied: in % des berechneten Wertes	Anmerkung
Anthracit von Jegorschiew, Ural	8267	8651	— 384	— 4,44	dito.
„ „ Orsk	7840	7904	— 64	— 0,81	
„ „ Pennsylvanien	7926	8231	— 305	— 3,71	
„ „ der Gruschewka (Donetz)	7502	7734	— 232	— 2,99	
„ „ China	7145	7746	— 601	— 7,76	
„ „ Schunga (Onegasee)	7415	7685	— 270	— 3,51	
„ „ Bajewka (Ural)	7502	7748	— 246	— 3,17	
„ „ „ „	7440	8016	— 576	— 7,18	
Kokes aus Rutschenkowoer Kohle	7657	7794	— 137	— 1,75	
Nixon Nav. Collieries	8350	8459	— 119	— 1,4	Thomson
Thakerly	6448	6972	— 524	— 7,5	
Tyldesley Coal Co.	7069	7430	— 361	— 4,8	
Upper Drumgray Seam	7384	7493	— 109	— 1,4	
„ „ „	6954	7166	— 212	— 3,0	
„ „ „	7533	7443	+ 90	+ 1,2	
Bickershaw Main	7465	7778	— 313	— 4,0	
Pemberton 5 ft.	7242	7267	— 25	— 0,3	
Crombourke	7456	6787	+ 669	+ 9,9	
Wigan 4 ft.	7552	7549	+ 3	+ 0,0	
Bickershaw 7 ft.	7417	7176	+ 241	+ 3,3	
Pendleton 4 ft.	7736	7819	— 83	+ 1,1	
Westende-Steinkohle, Preussen	6665	6685	+ 137	+ 2,05	F. Schwackhöfer
Juliaschacht, Steinkohle, Rossitz	6796	6773	+ 23	+ 0,34	
Zuckerfabrik Skrochowitz Steinkohle B, Provenienz unbekannt	7276	7260	+ 16	+ 0,22	
Wildensteinsegen-Steinkohle, Preussen	6202	6090	+ 112	+ 1,84	
Pilsen-Priesen-Komotauer-Steinkohle	4477	4317	+ 160	+ 3,71	
Morgenrot-Steinkohle, Preussen	6366	6318	+ 48	+ 0,76	
Ferdinandsgrube, Steinkohle, Ob.-Schlesien	6907	6845	+ 62	+ 0,91	
Pankraz-Braunkohle, Böhmen	6217	6299	— 82	— 1,30	
Fanny-Steinkohle, Preussen	6150	6043	+ 116	+ 1,92	
Veronika-Steinkohle, Preussen	7166	7230	— 64	— 0,89	
Zuckerfabrik Skrochowitz-Steinkohle A, Provenienz unbekannt	7280	7257	+ 23	+ 0,32	

Digitized by Google

Art der Kohle	Verbrennungswärme in Kalorieen		Unterschied		Anmerkung
	direkt ermittelt	nach Dulongs Formel berechnet	in Kalorieen	in % des berechneten Wertes	
Neuroder Wenzeslausgrube, Josephflöz . .	7406	7548	— 142	— 1,88	F. Schwackhöfer
Eugenie-Steinkohle, Preussen	6431	6417	+ 14	+ 0,22	
Salgó-Tarjáner Braunkohle, Ungarn . . .	4950	4889	+ 61	+ 1,25	
Ajker Braunkohle	4160	4093	+ 67	+ 1,64	
Chasé-Steinkohle, Preussen	6578	6691	— 63	— 0,95	
Brüxer Braunkohle	4631	4554	+ 77	+ 1,69	
Luisenglück-Steinkohle, Preussen	6265	6468	— 203	— 3,12	
Köflacher Lignit	3989	4092	— 103	— 2,52	
Freiensteiner Braunkohle	5443	5487	— 44	— 0,80	
Zuckerkohle	7982	8120	— 138	— 1,69	

b) Sonstige empirische Formeln.

Trotzdem die neueren Kalorimeter ein einfaches, rasches und bequemes Mittel geben, den Heizwert der Brennmaterialien genau zu bestimmen, werden noch vielfach derartige empirische Brennstoffbestimmungsmethoden gebraucht, und zwar auch mit einiger Berechtigung, da sie noch einfachere und billigere Einrichtungen erfordern als diese, und somit überall durchgeführt werden können.

Die älteste der hierher gehörigen Methoden ist die von Berthier. Sie beruht eigentlich auf der Bestimmung der zur vollständigen Verbrennung eines Brennstoffes nötigen Sauerstoffmenge und stützt sich auf das sogenannte Weltersche Gesetz, dessen Unrichtigkeit jedoch schon lange nachgewiesen ist. Dass diese Methode trotzdem noch ziemlich häufig im Gebrauche ist, zeigt am besten, wie sehr man derartige empirische Proben benötigt.

Welter glaubte, dass bei der Verbindung einer und derselben Sauerstoffmenge mit beliebigen anderen Elementen stets dieselbe Wärmemenge entwickelt werde. Dies ist nun nicht der Fall, denn es entwickelt 1 kg Sauerstoff bei seiner Verbindung mit

Kohlenstoff zu Kohlensäure . . . . 3030 Kal.
Wasserstoff zu flüssigem Wasser . . 4272 „

Digitized by Google

Da man nun bei diesen Berechnungen jene Wärmemengen zu Grunde legt, welche der Verbindung von Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlensäure entsprechen, so müssen die hieraus abgeleiteten Werte im allgemeinen zu niedrig ausfallen, und der Fehler muss um so grösser werden, je mehr disponiblen Wasserstoff das Brennmaterial enthält.

Berthier führte die nach ihm benannte Probe wie folgt aus: 1 g (von Graphit 0,5 g) des betreffenden möglichst zerkleinerten Brennmateriales wird genau abgewogen, mit 40 bis 50 g feinster, durch Seide gesiebter und von metallischen Teilchen befreiten Bleiglätte innig gemischt und in eine Probiertute gefüllt. Ueber diese Mischung gibt man noch 20 bis 25 g Bleiglätte, setzt die Tute vorsichtig in einen geeigneten, zur Rotglut erhitzten Muffel- oder Windofen (es genügt selbst ein gut ziehender gewöhnlicher Herd), bedeckt mit einem Deckel und erhitzt möglichst rasch zur Rotglut. In $^3/_4$ bis 1 Stunde ist die Operation vollendet. Hiebei wurde die Bleiglätte entsprechend den vorhandenen Brennmaterialmengen unter Oxydation derselben zu metallischem Blei reduziert; man kann somit aus dem Gewicht des entstandenen metallischen Bleies die an den Brennstoff abgegebene Sauerstoffmenge berechnen.

Man nimmt nun die Tute aus dem Ofen, stösst sie mehrmals kurz auf, um etwa in der geschmolzenen Glätte verteilte Bleikügelchen mit der am Boden der Tute angesammelten Bleimasse zu vereinigen, und lässt erkalten. Nun wird die Tute zerschlagen, der Bleikuchen („König" genannt) durch Abbürsten von der anhängenden Glätte gereinigt und die abgeschlagene Glätte nach etwa darin zurückgebliebenen Bleikörnchen durchsucht. Von den besonderen Vorsichtsmassregeln, welche man zu dem Zwecke anwendet, um möglichst genaue Resultate zu erhalten, können wir hier absehen.

Bei der Berechnung des Heizwertes wird von dem vorhandenen Wasserstoff ganz abgesehen, d. h. man denkt sich, dass der von der Glätte abgegebene Sauerstoff gänzlich an Kohlenstoff gebunden sei. Da nun 1 kg Kohlenstoff etwa 34 kg Blei reduziert und bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure 8080 Kal. liefert, so braucht man das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus, in Grammen ausgedrückt, nur durch 34 zu dividieren und mit 8080 zu multiplizieren, um den absoluten Heizwert des untersuchten Brennstoffes zu finden. Ein Schwefelgehalt der Kohlen müsste speziell ermittelt und in Rechnung gebracht werden.

Digitized by Google

Es wurden verschiedene Modifikationen der Berthierschen Probe vorgeschlagen. So empfahl Forchhammer statt Bleiglätte Bleioxychlorid anzuwenden, Munroe bedient sich eines eisernen, einseitig verschraubten Gasrohres statt der Probiertuten, während Strohmeyer das Brennmaterial mit Kupferoxyd oxydiert, den Rückstand mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt und das hiebei entstehende Eisenchlorür durch Titration bestimmt.

Einen Schritt weiter that Dr. Otto Gmelin[1]), dessen empirische Formel, gestützt auf wenige einfache Operationen, weit besser stimmende Werte liefert, als das Berthiersche Verfahren.

Dr. Gmelin ging von der Ansicht aus, dass die Kohlen etc. Gemische verschiedener chemischer Verbindungen darstellen, welche sich voneinander nicht nur chemisch, sondern offenbar auch durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Er griff nun eine solche physikalische Eigenschaft, das Vermögen, hygroskopisches Wasser zurückzuhalten, heraus und gründete hierauf seine empirische Formel:

$$p = [100 - (H_2O + \text{Asche})] \times 80 - C \,.\, 6 \,.\, H_2O$$

in welcher „H_2O" den hygroskopischen Wasser-, „Asche" den Aschengehalt in Prozenten und c einen Koëffizienten vorstellt, der sich mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Kohle ändert und folgende Werte hat:

Hygroskopischen Wassergehalt

| | | |

brennung erforderlichen Sauerstoffquantums. Der Vorgang zur Ermittelung des Brennwertes ist folgender:

Eine Partie des feingepulverten Brennstoffes (nach E. Muck 1 g) wird in einem Platintiegel eingewogen und — nach Bestimmung des Nässegehaltes (W) durch Trocknen bei 100° C. — im bedeckten Platintiegel unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmassregeln so lange erhitzt, als noch brennbare Gase entweichen. Der Gewichtsverlust, in Prozenten ausgedrückt, repräsentiert die Gasgiebigkeit (G). Der Rückstand, dessen Gewicht mit P bezeichnet werden möge, wird nun (im offenen, schief gestellten Tiegel) vollständig verascht, wodurch man den Aschengehalt (A) und den Gehalt an fixem oder Kokskohlenstoff (der streng genommen nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern noch geringe, aber hier vernachlässigbare Mengen von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält) ermittelt. Die Bestimmung des Sauerstoffbedarfes (S) erfolgt nach einer der bekannten Methoden, doch empfiehlt sich hier wegen ihrer Einfachheit die Berthiersche Methode, besonders wenn man sich grösserer Einwagen bedient [1]).

Man erhält nun die zur Verbrennung des Kokskohlenstoffes erforderliche Sauerstoffmenge nach der Gleichung

$$S_{,} = \frac{8}{3} K$$

und somit den Sauerstoffbedarf zur vollständigen Verbrennung der gasförmigen Destillationsprodukte

$$S_{,,} = S - S_{,} = S - \frac{8}{3} K.$$

Die Verbrennungswärme des Kokskohlenstoffes wurde (empirisch) zu 7630 Kal. per 1 kg C. angenommen, während die Verbrennungswärme der gasförmigen Destillationsprodukte je nach der Art der Kohlen, also je nach der Zusammensetzung der Destillationsgase eine verschiedene ist. Zeigt sich nun die verschiedene Natur des Brennstoffes auch schon in dem Gewichtsverhältnisse zwischen gasförmigen Destillationsprodukten und Kokskohlenstoff $\left(\frac{G}{K}\right)$, so äussert sich dieselbe doch noch weit deutlicher im Verhältnisse des Sauerstoffbedarfes der flüchtigen Stoffe zum Sauerstoffbedarfe des Koks

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. 1893, 8. p. 98.

Digitized by Google

$\left(\frac{S_{,,}}{S_{,}}\right)$ und dieses Verhältnis wurde zur empirischen Brennwertbestimmung herangezogen.

Man kann nämlich den Brennwert eines beliebigen Brennstoffes darstellen durch die Formel:

$$p = 76{,}30\ K + C \cdot \frac{S_{,,}}{100}$$

worin p, K und $S_{,,}$ die schon oben erwähnte Bedeutung haben, während C einen Koëffizienten darstellt, der je nach der Art des Brennstoffes (Holz und Torf, Braunkohle, Steinkohle), sowie nach dem Verhältnisse $\frac{S_{,,}}{S_{,}}$ verschieden ist, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen:

I. Wert der Koëffizienten C für Holz und Torf.

$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C
0,5	4930	2,0	4660	3,5	4360	5,0	4045
1,0	4830	2,5	4570	4,0	4255	5,5	3940
1,5	4750	3,0	4470	4,5	4150	6,0	3830

II. Tabelle der Faktoren C für Steinkohlen.

$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C
0,0	∞	0,7	3340	3,0	3180	6,5	3080
0,1	7200	0,8	3300	3,5	3170	7,0	3070
0,2	6200	0,9	3270	4,0	3150	7,5	3060
0,3	5000	1,0	3250	4,5	3140	8,0	3050
0,4	4150	1,5	3225	5,0	3130		
0,5	3550	2,0	3210	5,5	3120		
0,6	3400	2,5	3200	6,0	3100		

III. Tabelle der Koëffizienten C für Braunkohlen etc.

$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C	$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	C
0,25	5500	0,70	3870	1,5	3350	5,0	3700
0,40	4550	0,80	3600	2,0	3350	6,0	3950
0,50	4300	0,90	3500	3,0	3370		
0,60	4100	1,0	3420	4,0	3500		

Digitized by Google

Brennstoff	Brennbare Gase %	Kokskohle %	S	S,	S,,	$\frac{S,,}{S,}$	Brennwert in Kalorieen nach v. Jüptner d. Kokes	d. Gase	total	kalorimetrisch	Differenz Kalorieen
A. Holz, Torf etc.											
Stärke	93,27	6,73	118,51	17,98	100,53	5,59	513,5	3981,0	4494,5	4479	+ 15,5
Cellulose	88,70	11,30	118,51	30,13	88,38	2,39	862,2	4054,9	4917,1	4452	+ 465,1
Gummi	75,58	24,42	118,51	65,12	53,36	0,82	1863,3	2598,6	4461,9	4464	− 2,1
Presstorf	58,58	27,01	159,35	72,03	87,32	1,21	2060,9	4191,4	6252,3	5431	+ 711,3
B. Steinkohlen.											
Flammkohle von St. Marie	30,10	64,10	242,68	170,93	71,75	0,42	4890,8	2891,5	7782,3	7865,8	− 83,5
Gaskohle von Commentry .	37,40	56,20	248,58	149,84	98,74	0,66	4288,1	3333,5	7621,6	7840,4	− 218,8
„ „ Lens . . .	29,55	66,40	258,99	177,04	81,95	0,46	5066,3	3105,9	8171,2	8395,0	− 223,8
Fettkohle von Treuil . . .	19,75	75,00	259,04	200,00	59,04	0,30	5722,5	2952,0	8674,5	8391,7	+ 282,8
Halbkohle von St. Marc .	13,65	83,30	265,88	222,13	43,75	0,20	6355,8	2712,5	9068,3	8392,5	+ 675,8
Anthracitkohle von Kebao .	4,56	85,19	247,89	227,17	20,68	0,09	6652,6	1509,6	8162,2	7828,1	+ 334,1
Anthracit von Pennsylvanien	2,75	87,90	245,06	234,11	10,95	0,04	6500,0	843,2	7343,2	7484,4	− 141,2
Nixons Nav. Collieries . .	11,71	84,05	265,65	224,13	41,52	0,18	6413,0	2657,3	9070,3	8340	+ 730,3
Thakerley Collieries . . .	30,10	50,28	215,04	134,08	80,96	0,60	3836,4	2752,6	6589,0	6448	+ 141,0
Tyldesley Coal Co. . . .	32,08	57,76	231,20	154,08	77,17	0,50	4407,1	2739,5	7146,6	7069	+ 77,6
Upper Drumgray Seam . .	25,63	65,04	238,28	178,44	59,84	0,34	4962,6	2788,5	7751,1	7384	+ 367,1
„ „ „ . .	24,26	60,90	223,14	162,40	60,74	0,37	4646,7	2675,6	7322,3	6954	+ 368,3
„ „ „ . .	27,55	64,63	231,73	171,72	60,21	0,35	4981,8	2703,4	7684,7	7583	+ 101,7

Digitized by Google

Bickershaw Main	29,78	63,87	242,48	170,32	72,16	0,42	4873,3	2908,0	7781,3	7465	+ 315,3
Pemberton 5 ft.	32,29	56,46	225,49	150,56	74,93	0,50	4807,9	2660,0	6967,9	7242	— 274,1
Crombourke	31,67	57,87	212,13	154,32	57,81	0,38	4415,5	2497,4	6912,9	7456	— 543,1
Wigan 4 ft.	28,31	64,10	235,24	170,93	64,31	0,88	4890,8	2778,2	7669,0	7552	— 117,0
Bickershaw 7 ft.	31,23	61,21	224,61	163,23	61,38	0,37	4670,3	2703,8	7374,1	7417	— 42,9
Pendleton 4 ft.	28,53	65,66	244,29	175,09	69,20	0,39	5009,9	2930,6	7940,5	7736	+ 204,5
Gangul	37,3	62,7	228,08	167,20	60,88	0,36	4784,0	2783,5	7517,5	7302	+ 215,5
Tkwebuli	42,8	57,2	234,72	152,80	81,92	0,53	4364,4	2871,3	7235,7	7525	— 289,3
Sosna	41,0	59,0	242,24	157,33	84,91	0,54	4501,5	2963,4	7464,9	7600	— 135,1
Werchne Gubach	37,9	62,1	252,64	165,6	87,04	0,53	4738,2	3050,8	7789,0	8116	— 327,0
Sachalin	35,4	64,6	257,76	172,0	85,76	0,50	4929,0	3044,5	7973,5	8207	— 233,5
Rutschenkowo	28,3	71,7	251,92	191,2	60,72	0,32	5470,7	2932,8	8403,5	8230	+ 173,5
Kamenskhütte	14,8	85,2	276,08	227,2	48,88	0,22	6500,8	2913,2	9414,0	8200	+ 1214,0

C. Braunkohlen etc.

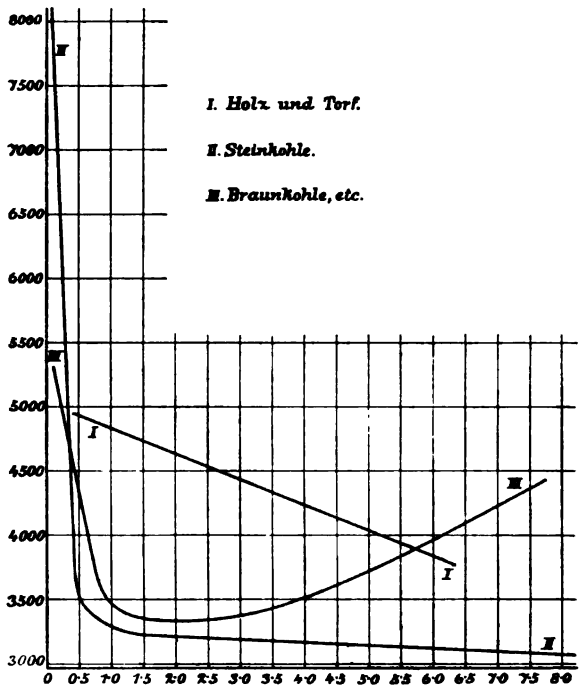
Ferghana	35,7	64,3	210,00	171,4	38,60	0,23	4906,1	2161,6	7067,7	6821	+ 246,7
Helat	39,6	60,4	221,60	161,1	61,50	0,38	4608,5	2878,2	7486,7	7120	+ 366,7
Petschora	55,1	44,9	179,20	120,0	59,20	0,49	3425,9	2560,4	5986,3	5792	+ 194,3
Tschulkowa	49,5	50,9	213,60	134,7	78,90	0,58	3853,2	3266,5	7119,7	6918	+ 201.7
Malewka	57,1	42,9	196,77	114,4	82,37	0,72	3273,3	3143,2	6416,5	6565	— 148,5
Guschér von Helat (Gagat)	55,3	44,7	226,96	119,2	107,76	0,90	3410,6	3771,6	7182,2	7554	— 371,8
Schwarzer Lignit	70,1	29,9	158,00	79,7	78,24	0,98	2281,4	2688,3	4969,7	4860	+ 109,7
Brauner Lignit	66,4	33,6	180,56	89,6	100,96	1,13	2563,7	3432,6	5996,3	5875	+ 121,3
Kohle von Menselinsk . .	68,5	31,5	177,76	84,0	93,76	1,12	2403,5	3197,2	5600,7	5830	— 229,3
Albertit (Asphalt)	57,1	42,9	291,92	114,4	117,52	1,55	3273,3	3936,9	7210,2	9433	— 2222,8
Russischer Boghead II . .	80,1	19,9	268,64	53,04	215,60	4,06	1518,4	7571,9	9090,3	9104	— 13,7
„ „ I . .	86,4	13,6	234,56	36,26	198,30	5,47	1037,7	7571,1	8608,8	8595	+ 13,8

Digitized by Google

Die Kurven in Fig. 9 bringen die Werte von C graphisch zur Darstellung.

Die Uebereinstimmung zwischen berechneten und direkt ermittelten Brennwerten ist, wie die folgenden Daten zeigen, im all-

Fig. 9.



gemeinen recht befriedigend. Ueberdies bietet die Formel den Vorteil, den Heizwert der Destillationsprodukte anzugeben, was für die Beurteilung der verschiedenen Kohlen gewiss vorteilhaft ist. (Siehe vorstehende Tabelle S. 426 u. 427).

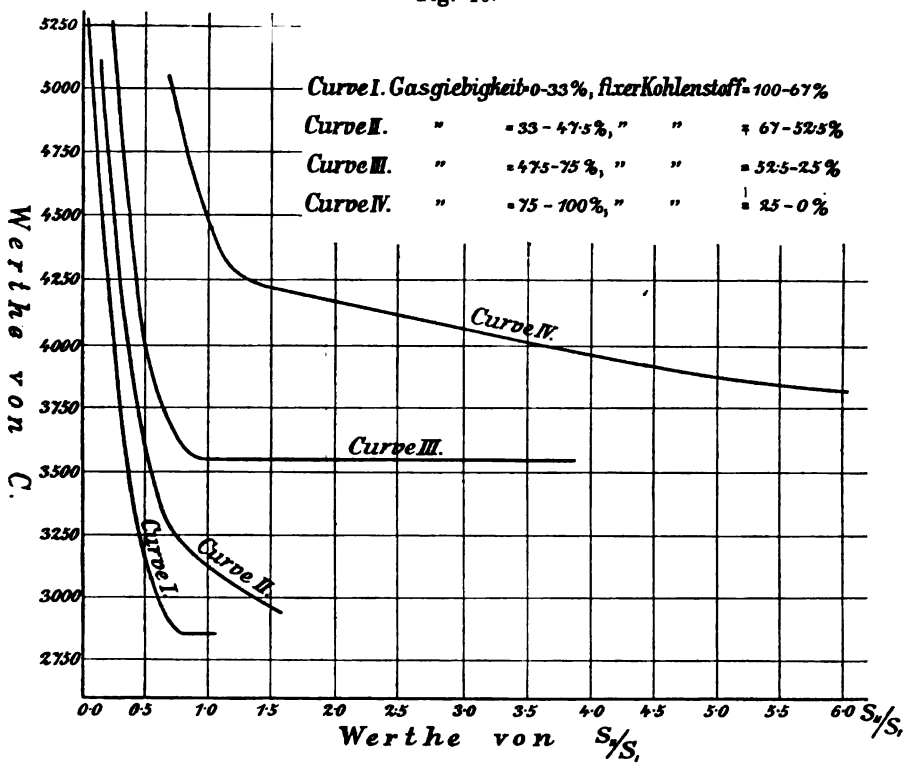
Um die Formel ganz unabhängig von der Kenntnis der Art des Brennstoffes zu machen und die Berechnung des Heizwertes ganz allein auf die Daten über Nässe- und Aschengehalt, Gasgiebigkeiten, Gehalt an fixem Kohlenstoff und Sauerstoffbedarf zu basieren, hat der Verfasser versucht Kurven für die Werte von C aufzustellen, deren jede sich auf einzelne Brennstoffgruppen bezieht, die durch die Gasgiebigkeit des trockenen und aschenfreien Brennstoffes bestimmt werden. Er unterscheidet:

Digitized by Google

Gruppe I	Gasgiebigkeit . .	0—33%
	Kokskohlenstoff .	100—67 „
Gruppe II	Gasgiebigkeit . .	33—47,5%
	Kokskohlenstoff .	67—52,5 „
Gruppe III	Gasgiebigkeit . .	47,5—75%
	Kokskohlenstoff .	52,5—25 „
Gruppe IV	Gasgiebigkeit . .	75—100%
	Kokskohlenstoff .	25— 0 „

Die Kurven sind aus Fig. 10 ersichtlich; die Werte der Koëffizienten C aber in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Fig. 10.



Digitized by Google

Gruppe	I	II	III	IV
Gasgiebigkeit des H_2O- u. aschenfreien Brennstoffes	0—33 %	33—47,5 %	47,5—75 %	75—100 %
Koks-C des H_2O- u. aschenfreien Brennstoffes	100—67 „	67—52,5 „	52,5—25 „	25— 0 „
$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	Werte der Koëffizienten C			
0,08	5000	—	—	—
0,09	4950	—	—	—
0,10	4900	—	—	—
0,11	4830	—	—	—
0,12	4760	—	—	—
0,13	4690	—	—	—
0,14	4620	—	—	—
0,15	4550	5100	—	—
0,16	4486	5040	—	—
0,17	4422	4980	—	—
0,18	4358	4920	—	—
0,19	4294	4860	—	—
0,20	4230	4800	—	—
0,21	4176	4740	—	—
0,22	4122	4680	—	—
0,23	4068	4620	—	—
0,24	4014	4560	—	—
0,25	3960	4500	5250	—
0,26	3914	4444	5180	—
0,27	3868	4388	5110	—
0,28	3822	4332	5040	—
0,29	3776	4276	4970	—
0,30	3730	4220	4900	—
0,31	3682	4178	4840	—
0,32	3644	4136	4780	—
0,33	3606	4094	4720	—
0,34	3578	4052	4660	—
0,35	3540	4010	4600	—
0,36	3508	3978	4550	—
0,37	3476	3946	4500	—
0,38	3444	3914	4450	—
0,39	3412	3882	4400	—
0,40	3380	3850	4350	—
0,41	3354	3822	4314	—
0,42	3328	3794	4278	—
0,43	3302	3766	4242	—
0,44	3276	3738	4206	—

Digitized by Google

Gruppe	I	II	III	IV
Gasgiebigkeit des H_2O- u. aschenfreien Koks-C / des aschenfreien Brennstoffes	0—33 % / 100—67 „	33—47,5 % / 67—52,5 „	47,5—75 % / 52,5—25 „	75—100 % / 25— 0 „
$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	Werte der Koëffizienten C			
0,45	**3250**	3710	**4170**	—
0,46	3230	3688	**4140**	—
0,47	3210	3666	4110	—
0,48	3190	3644	4080	—
0,49	3170	3622	4050	—
0,50	3150	**3600**	4020	—
0,51	3134	3578	3998	—
0,52	3118	3556	3976	—
0,53	3102	3534	3954	—
0,54	3086	3512	**3932**	—
0,55	3070	3490	3910	—
0,56	3056	3472	3892	—
0,57	3042	3454	3874	—
0,58	3028	3436	3856	—
0,59	3014	3418	3838	—
0,60	3000	3400	3820	—
0,61	2990	3386	3806	—
0,62	2980	3372	3792	—
0,63	2970	3358	3778	—
0,64	2960	3344	3764	—
0,65	2950	3330	3750	—
0,66	2940	3320	3738	—
0,67	2930	3310	3726	—
0,68	2920	3300	3714	—
0,69	2910	3290	3702	**5060**
0,70	2900	3280	3690	5050
0,71	2894	3272	3680	5024
0,72	2888	3264	3670	4998
0,73	2882	3256	3660	4972
0,74	2876	3248	3650	4946
0,75	2870	3240	3640	4920
0,76	2866	3234	3632	4899
0,77	2862	3228	3624	4878
0,78	2858	3222	3616	4857
0,79	2854	3216	3608	4836
0,80	2850	3210	3600	4815
0,81	2850	3206	3594	4807

Digitized by Google

Gruppe	I	II	III	IV
Gasgiebigkeit des H_2O- u. aschenfreien Koks-C / Brennstoffes	0—33 % 100—67 „	33—47,5 % 67—52,5 „	47,5—75 % 52,5—25 „	75—100 % 25— 0 „
$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	Werte der Koëffizienten C			
0,82	2850	3202	3588	4789
0,83	2850	3198	3582	4761
0,84	2850	3194	3576	4743
0,85	2850	3190	3570	4725
0,86	2850	3186	3568	4707
0,87	2850	3182	3566	4689
0,88	2850	3178	3564	4671
0,89	2850	3174	3562	4653
0,90	2850	3170	3560	4635
0,91	2850	3166	3558	4619
0,92	2850	3162	3556	4603
0,93	2850	3158	3554	4587
0,94	2850	3154	3552	4571
0,95	2850	3150	3550	4555
0,96	2850	3146	3550	4540
0,97	2850	3142	3550	4525
0,98	2850	3138	3550	4510
0,99	2850	3134	3550	4495
1,00	2850	3130	3550	4480
1,10	—	3095	3550	4350
1,20	—	3060	3550	4260
1,30	—	3025	3550	4250
1,40	—	2990	3550	4240
1,50	—	2955	3550	4230
1,60	—	—	3550	4220
1,70	—	—	3550	4200
1,80	—	—	3550	4190
1,90	—	—	3550	4180
2,00	—	—	3550	4170
2,25	—	—	—	4145
2,50	—	—	—	4120
2,75	—	—	—	4095
3,00	—	—	—	4070
3,25	—	—	—	4045
3,50	—	—	—	4020
3,75	—	—	—	3995
4,00	—	—	—	3970

Digitized by Google

Gruppe	I	II	III	IV
Gasgiebigkeit des H_2O- u. aschenfreien Koks-C / Brennstoffes	0—33 % / 100—67 „	33—47,5 % / 67—52,5 „	47,5—75 % / 52,5—25 „	75—100 % / 25— 0 „
$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	Werte für Koëffizienten C			
4,25	—	—	—	3945
4,50	—	—	—	3920
4,75	—	—	—	3895
5,00	—	—	—	3870
5,25	—	—	—	3845
5,50	—	—	—	3820
5,75	—	—	—	3795
6,00	—	—	—	3770

Im folgenden sind die für eine Reihe verschiedenartiger Kohlen nach den eben beschriebenen Methoden berechneten, sowie die im Kalorimeter direkt ermittelten Heizwerte etc. übersichtlich zusammengestellt und nur die bereits oben mitgeteilten Werte ausgelassen.

Die Brennstoffe sind hierbei nach den eben erwähnten vier Gruppen, und innerhalb derselben nach steigenden Werten von $\frac{S_{,,}}{S_{,}}$ geordnet.

In nachstehender Tabelle bedeuten:

Al. = W. Alexejew; F. = Fischer; L. u. H. = N. W. Lord und F. Haas; M. = P. Mahler; Mik. = S. P. Miklaschewski; Muck = E. Muck; N. T. C. = W. A. Noyes, J. R. Mc. Taggart und H. W. Craver; Th. = Thomsen; W. M. = Walther Meunier.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung nach der letzten Methode durchaus besser, als nach den Methoden von Berthier und von O. Gmelin. Wirklich bedeutende Differenzen kommen nur in Gruppe II und III bei den von Miklaschewski untersuchten Kohlen von Sachalin und in Gruppe IV bei russischem Boghead Nr. II (Tula) vor. Erstere Differenzen sind entweder thatsächlich in der Natur der untersuchten Kohlen begründet oder auf irgend ein mögliches Versehen bei Bestimmung und Berechnung des direkt ermittelten Heizwertes zurückzuführen; letztere liesse sich durch die Annahme wesentlich verringern, dass alle Kohlen mit mehr als 47,5 % Gasgiebigkeit

Digitized by Google

Brennstoff	Beobachter	Chemische Zusammensetzung							Gas %	Koks
		C_2 %	H_2 %	O_2 %	N_2 %	S_2 %	H_2O %	Asche %		
I. Gruppe: Gasgiebigkeit = 0—										
Anthracit von Pennsylvanien	M.	86,456	1,995	1,449	0,75	—	3,45	5,90	2,75	87.
Anthracitkohle von Kebao, Tonking	M.	85,746	2,733	2,671	0,60	—	2,80	5,45	4,56	85.
Ronchampkohle	W. M.	76,80	4,42	4,93		1,05	—	12,80	8,91	78.
Kohle von Sutschan	Mik.	86,75	4,44	1,59		0,93	0,73	5,56	7,85	87.
Nixon Navigation Colliery, Glam	Th.	88,03	4,11	1,08	0,96	0,69	1,02	3,22	11,71	84.
Halbfette Kohle von St. Marc, Anzin	M.	88,473	4,139	3,158	1,18	—	1,35	1,70	13,65	83.
Kamenskhütte	Al.	90,28	4,90	3,82	1,0	—	—	—	14,8	85.
Cardiff	Mik.	88,98	4,54	1,50		0,84	3,01	1,13	14,22	81.
Run of Mine, Pocahontees Coal	L. u. H.	85,40	4,39	3,94	0,85	0,62	0,85	4,80	18,60	77.
Run of Mine, Pocahontees Coal	„	83,75	4,22	3,36	0,85	0,57	0,80	7,25	18,30	78.
Run of Mine, Pocahontees Coal	„	—	—	—	—	0,60	0,75	8,60	17,05	73.
Run of Mine, Pocahontees Coal	„	85,46	4,25	3,24	0,85	0,57	0,63	5,63	18,62	75.
Fettkohle von Treuil, St. Etienne	M.	84,546	4,772	4,592	0,84	—	1,25	4,0	19,75	75.
Run of Mine, Pocahontees Coal	L. u. H.	—	—	—	—	0,63	0,61	6,99	17,92	74.
Rutschenkowo, Donetz	Al.	83,23	5,01	10,06	1,70	—	—	—	28,3	71.
Upper Drumgray Seam Bottom of Seam	Th.	75,48	4,98	7,87	1.59	0,75	2,78	6,55	25,63	65.
Upper Drumgray Seam Top of Seam	„	75,03	5,12	9,39	1,76	0,86	3,53	4,29	27,55	64.
Upper Drumgray Seam Hard Midrib	„	72,13	4,67	6,57	1,25	0,54	2,26	12,58	24,26	60.
Wigan 4 ft., Biekershaw Collieries	„	76,49	4,96	8,46	1,44	1,07	4,84	2,75	28,31	64.
Pendleton 4 ft.	„	79,76	4,89	7,52	1,43	0,57	3,90	1,91	28,53	65.
Flammkohle von St. Marie, Blanzy	M.	79,378	4,967	8,725	1,13	—	3,90	1,90	30,10	64.
Bickershaw Main	Th.	78,93	4,90	7,24	1,57	1,04	4,36	1,96	29,78	65.
Gaskohle von Lens	M.	83,723	5,216	6,007	1,00	—	1,05	3,00	29,55	66.
Steubenville, Ohio	L. u. H.	74,73	5,26	8,06	1,44	2,85	1,47	7,66	39,23	51.
II. Gruppe: Gasgiebigkeit = 33—										
Kohle von Ferghana	Al.	73,75	4,33	21,36	0,68	—	—	—	35,7	64.
Steinkohle von Gagul	Al.	78,27	4,46	16,31	0,96	—	—	—	37,3	62.
Saline ville, Ohio	L. u. H.	71,13	4,95	9,93	1,23	1,86	3,15	10,90	35,00	56.
Bickershaw, 7 ft.	Th.	73,91	4,86	11,32	1,67	0,68	6,60	0,96	31,23	61.
Crombourke, Bickershaw Collieries	„	69,77	4,82	12,45	1,33	1,17	7,15	3,31	31,67	57.
Kohle von Helat, Kaukasus	Al.	75,51	4,77	17,92	1,80	—	—	—	39,6	60.

Digitized by Google

"	S	Heizwert in Kalorieen									$\frac{S_{''}}{S_{'}}$	Gasgiebigkeit der trockenen und aschenfreien Kohle
		kalorimetrisch	nach Berthier		nach O. Gmelin		nach v. Jüptner (2. Methode)					
			Kalorieen	Differenz	Kalorieen	Differenz	Koks	Gas	Total	Differenz		
skohlenstoff = 100—67 %.												
954	245,064	7484,4	7425,4	— 59,0	7128,8	— 355,6	7023,2	547,7	7570,9	+ 86,5	0,04	3,03
378	247,848	7828,1	7509,8	— 318,3	7247,2	— 580,9	6815,2	1023,6	7838,8	+ 10,7	0,09	5,08
23	236,0	7494	7150,8	— 343,2	—	—	6263,2	1277,1	7540,3	+ 46,3	0,13	10,22
30	265,26	8703	8037,4	— 665,6	7514,3	— 523,1	6868,8	1628,4	8497,2	— 205,8	0,16	7,31
52	265,65	8340	8049,2	— 290,8	7673,3	— 375,9	6724,0	1809,4	8533,4	+ 193,4	0,18	12,23
75	265,88	8392,5	8056,2	— 336,3	7988,4	— 404,1	6664,0	1850,6	8514,6	+ 122,1	0,20	13,65
38	276,08	8200	8365,2	+ 165,2	—	—	6816,0	2014,8	8830,8	+ 630,8	0,22	14,8
36	272,07	9033	8243,7	— 789,3	7560,4	— 683,3	6531,2	2152,7	8683,9	— 349,1	0,25	14,83
91	258,91	8281	7845,0	— 436,0	7718,4	— 562,6	6060,0	2175,1	8235,1	— 45,9	0,28	19,71
33	253,73	8062	7687,0	— 375,0	7375,2	— 686,8	5892,0	2164,8	8056,8	— 5,2	0,29	19,90
46	—	7915	—	—	7270,0	— 645,0	5888,0	2169,7	8057,7	+ 142,7	0,29	18,81
33	258,65	8185	7837,1	— 347,9	7514,3	— 670,7	6009,6	2202,5	8212,1	+ 27,1	0,29	19,86
040	259,04	8391,7	7848,9	— 542,8	7610,0	— 781,7	6000,0	2202,2	8202,2	— 189,5	0,30	20,84
94	—	8080	—	—	7406,6	— 673,4	5958,4	2187,9	8146,3	+ 66,3	0,32	19,39
72	251,92	8230	7633,2	— 596,8	—	—	5936,0	2212,6	8148,6	— 81,4	0,32	28,3
34	233,28	7384	7068,4	— 315,6	7320,3	— 63,7	5203,2	2141,1	7344,3	— 39,7	0,34	28,27
21	231,73	7533	7021,4	— 511,6	7167,3	— 365,7	5170,4	2131,4	7301,8	— 231,2	0,35	28,88
74	223,14	6954	6761,1	— 192,9	6867,0	— 87,0	4872,0	2111,3	6983,3	+ 29,3	0,37	28,49
1	235,24	7572	7127,8	— 444,2	7218,6	— 353,4	5128,0	2214,8	7342,8	— 229,2	0,38	30,63
0	244,29	7736	7402,0	— 334,0	7394,8	— 341,2	5252,8	2361,1	7613,9	— 122,1	0,39	30,29
5	242,68	7865,8	7353,2	— 511,8	7395,6	— 470,2	5128,0	2387,8	7515,8	— 350,0	0,42	31,95
6	242,48	7465	7347,1	— 117,9	7335,0	— 130,0	5109,6	2401,5	7511,1	+ 164,0	0,42	31,79
52	258,992	8395	7847,5	— 547,5	7701,2	— 693,8	5312,0	2647,0	7959,0	— 436,0	0,46	30,79
6	233,30	7504	7069,0	— 435,0	7296,9	— 207,1	4123,2	2789,5	6912,7	— 591,3	0,69	32,20
	Mittel:	7959,4	7622,1	— 337,3	7413,5	— 545,9	—	—	7898,1	— 61,3	—	—
kohlenstoff = 67—52,5 %.												
0	210,0	6821	6363,0	— 458,0	—	—	4906,1	1783,3	6689,4	— 141,6	0,23	35,7
8	228,08	7302	6906,8	— 395,2	—	—	5016,0	2421,8	7437,8	+ 135,8	0,36	37,3
5	217,35	7032	6585,7	— 446,3	6762,6	— 269,4	4776,0	2313,2	7089,2	+ 57,2	0,36	40,72
8	224,61	7417	6805,6	— 611,4	6920,0	— 497,0	4896,8	2422,1	7318,9	— 98,1	0,37	33,78
1	212,13	7456	6427,5	—1028,5	6648,4	— 807,6	4629,6	2262,7	6892,3	— 563,7	0,38	35,37
0	221,60	7120	6714,4	— 405,6	—	—	4608,5	2407,1	7015,6	— 104,4	0,38	39,6

Digitized by Google

Brennstoff	Beobachter	Chemische Zusammensetzung							Gas %	Koks %
		C_2 %	H_2 %	O_2 %	N_2 %	S_2 %	H_2O %	Asche %		
Beaver Creek, Lawrence Co., Pa.	L. u. H.	74,60	5,06	8,23	1,40	1,96	1,50	8,75	34,33	55,4
Tyldesley Coal Co.	Th.	74,46	5,11	8,25	1,53	0,49	6,07	4.09	32,08	57,7
Pemberton, 5 ft.	„	72,41	5,16	8,84	1,41	0,93	6,70	4,55	32.29	56,4
Steinkohle der Insel Sachalin	Al.	83,57	5,50	9,10	1,83	—	—	—	35,4	64,1
Nagassi	Mik.	69,22	5,06	8,45		0,68	1,17	15,42	29,27	54,1
Steinkohle von Tkwebuli, Kaukasus	Al.	78,42	5,13	15,41	1,04	—	—	—	42,8	57,2
Steinkohle von Werchne Gubach, Ural	„	82,56	5,44	11,04	0,96	—	—	—	37,9	62,1
Sosna, Altai	„	78,90	5,61	13,05	2,44	—	—	—	41,0	59,0
Hocking Lump, Run of Mine, Ohio	L. u. H.	66,50	5,16	15,57	1,43	1,67	6,65	9,67	34,14	48,2
East Palestine, Ohio	„	70,58	4,88	7,76	1,24	3,65	0,82	11,89	34,98	52,1
Hoytdale, Lawrence Co., Pa.	„	77,83	5,22	9,38	1,65	1,57	1,60	4,38	36,40	57,6
„ „ „ „	„	72,78	4,93	10,57	1,34	1,68	2,70	8,70	35.10	53,2
Brazil	N. T. C.	70,50	4,76	16,29	1,36	1,39	8,98	6,28	34,49	50,2
Clinton, Lawrence Co., Pa.	L. u. H.	73,57	5,14	10,14	1,24	1,86	2,55	8,05	35,60	53,8
Turtle Creek, Alleghany Co., Pa.	„	76,56	5,22	7,00	1,67	1,60	1.08	7,95	34,38	56,2
Hocking Lump, Ohio	„	69,42	5,35	16,27	1,46	1,67	6,72	5,83	37.13	50,7
Shop	N. T. C.	57,32	4,56	9,93	1,44	4,25	2,36	24,09	31.11	42,9
Hocking Lump, Run of Mine, Ohio	L. u. H.	—	—	—	—	1,50	6,34	10,53	35,18	47,3
Salineville	„	72,62	5,13	9,92	1,23	3,00	2,80	8,10	36,30	55,7
Carnegie, Alleghany Co., Pa.	„	77,20	5,26	8,51	1,68	1,42	1,45	5,93	36.42	56,4
Carnegie, Alleghany Co. Pa.	„	76,57	5,13	8,82	1,64	1,76	1,07	6,08	37.79	55,2
Run Lump, Ohio	„	68,18	5,36	15,09	1,44	1,43	6,40	8,50	36,05	49,1
Takerley Collieries, Tyldesley	Th.	68,13	4,78	4,86	1,22	1,39	4,72	14,90	30,10	36,2
Run of Mine, Tacker Coal, W. Virginia	L. u. H.	78,90	5,14	6,88	1,42	1,16	1,40	6,50	35,00	57,1
Nut Coal, Tacker Coal, W. Virginia	„	78,40	5,19	7,56	1,40	1.40	1,35	6,05	36.35	59,2
Palestine, Ohio	„	73,64	5,06	9,47	1,24	2,34	2,45	8,25	36,60	52,1
Wampum, Lawrence Co. Pa.	„	77,93	5,17	7,95	1,65	2,35	0,75	4,95	38,53	55,2
Waterford, Ohio	„	74,39	5,15	7,80	1,40	3,44	1,55	7,82	37.29	53,2
Cambridge, Ohio	„	70,61	5,19	10,33	1,44	3,01	2,43	9.42	37.79	50,1
Palestine, Ohio	„	71,29	5,00	9,28	1,34	2,64	2,15	10,45	36,70	50,2
N. Mansfield, Alleghany Co., Pa.	„	73,91	5,15	8,89	1,23	1,77	2,10	9,05	36.20	53,2
Turtle Creek, Alleghany Co., Pa.	„	74,48	5,05	8,39	1,37	1,66	1,75	9,05	36.20	54,1
Run of Mine, Tacker Coal, W. Virginia	„	—	—	—	—	1,18	1,60	7,50	34.75	57,1
Nut Coal, Tacker Coal, W. Virginia	„	—	—	—	—	1,81	1,18	7,30	36,07	54,4

Digitized by Google

	S	Heizwert in Kalorieen								$\frac{S_{''}}{S_{'}}$	Gasgiebigkeit der trockenen und aschenfreien Kohle
		kalorimetrisch	nach Berthier		nach O. Gmelin		nach v. Jüptner (2. Methode)					
			Kalorieen	Differenz	Kalorieen	Differenz	Koks	Gas	Total	Differenz		
,39	213,18	7360	6459,3	— 900,7	7216,0	— 144,0	4433,6	2444,3	6877,9	— 482,1	0,44	38,25
,17	231,20	7069	7005,3	— 63,7	6704,8	— 364,2	4620,8	2778,1	7398,9	+ 329,9	0,50	35,71
,93	225,49	7242	6832,3	— 409,7	6617,6	— 624,4	4516,8	2697,5	7214,3	— 27,7	0,50	36,38
,76	257,76	8207	7810,1	— 396,9	—	—	5168,0	3087,4	8255,4	+ 48,4	0,50	35,4
,25	216,62	8609	6563,5	—2045,5	5942,6	—2666,4	4331,2	2601,0	6932,2	—1676,8	0,50	35,09
,92	234,72	7525	7112,0	— 413,0	—	—	4576,0	2895,1	7471,1	— 53,9	0,53	42,8
,04	252,64	8116	7674,9	— 441,1	—	—	4968,0	3076,0	8044,0	— 72,0	0,53	37,9
,91	242,24	7600	7339,8	— 260,2	—	—	4720,0	2982,0	7702,0	+ 102,0	0,54	41,0
,93	203,04	6496	6152,1	— 343,9	6215,6	— 280,4	3963,2	2491,1	6454,3	— 41,7	0,54	40,79
,09	219,49	7109	6650,5	— 458,5	7030,1	— 78,9	4212,0	2746,0	6958,0	— 151,0	0,56	39,92
,20	239,93	7785	7269,8	— 515,2	7560,4	— 224,6	4612,0	2992,9	7604,9	— 180,1	0,56	38,70
,28	222,95	7245	6755,3	— 489,7	7152,8	— 92,2	4280,0	2787,3	7067,3	— 177,7	0,56	39,61
,66	209,79	6846	6356,6	— 489,4	6244,4	— 601,6	4024,0	2626,9	6650,9	— 195,1	0,56	40,68
,78	227,25	7300	6885,6	— 414,4	7213,2	— 86,8	4304,0	2878,7	7182,7	— 117,3	0,58	39,82
,91	238,92	7630	7239,2	— 390,8	7303,5	— 326,5	4527,2	3024,0	7551,2	— 78,8	0,58	37,79
,46	211,65	6882	6412,9	— 469,1	6512,2	— 369,8	4025,6	2661,5	6687,1	— 194,9	0,58	42,45
,23	179,40	5806	5435,8	— 370,2	5940,6	+ 134,6	3395,2	2275,7	5670,9	— 135,1	0,58	42,30
,17	203,04	6482	6152,1	— 329,9	6193,9	— 288,1	3836,0	2569,3	6405,3	— 76,7	0,59	42,32
,97	224,77	7271	6810,5	— 460,5	7195,2	— 75,8	4224,0	2855,0	7079,0	— 192,0	0,60	40,74
,57	239,44	7691	7255,0	— 436,0	7444,4	— 246,6	4496,0	3045,4	7541,4	— 149,6	0,60	39,32
,58	235,41	7765	7132,9	— 632,1	7453,7	— 311,3	4404,8	3009,0	7413,8	— 351,2	0,60	40,70
,72	209,52	6610	6348,4	— 261,6	6347,2	— 262,8	3924,0	2676,5	6600,5	— 9,5	0,60	42,36
,66	215,04	6448	6515,7	+ 67,7	6090,6	— 357,4	4022,4	2752,6	6775,0	+ 327,0	0,60	37,44
,77	244,64	7768	7412,5	— 355,5	7401,6	— 366,4	4568,0	3140,6	7708,6	— 59,4	0,60	38,00
,33	243,03	7867	7363,8	— 503,2	7440,4	— 426,6	4500,0	3163,0	7663,0	— 204,0	0,60	39,25
,55	227,38	7344	6892,6	— 451,4	7202,8	— 141,2	4216,0	2928,6	7144,6	— 58,2	0,62	40,98
,10	241,22	7825	7308,9	— 516,1	7562,0	— 263,0	4461,6	3119,1	7580,7	— 244,3	0,62	40,86
,33	231,77	7459	7022,6	— 436,4	7287,6	— 171,4	4267,2	3006,4	7273,6	— 185,4	0,63	41,14
,99	219,48	7088	6650,1	— 437,8	7110,3	+ 22,3	4028,8	2860,7	6889,5	— 198,5	0,63	42,87
,83	220,83	7277	6691,1	— 585,9	7043,6	— 233,4	4056,0	2872,3	6928,3	— 348,7	0,63	41,99
,0	229,40	7354	6950,8	— 403,2	7158,4	— 195,6	4212,0	2982,6	7194,6	— 159,4	0,63	40,74
,9	230,62	7394	6987,7	— 406,3	7178,0	— 216,0	4240,0	2998,4	7238,4	— 155,6	0,63	41,04
,1	244,64	7738	7412,5	— 325,5	7310,4	— 427,6	4492,0	3187,1	7679,1	— 58,9	0,63	38,23
,3	243,03	7711	7363,8	— 347,2	7349,9	— 361,1	4436,0	3182,2	7618,2	— 92,8	0,64	39,41

Digitized by Google

| Brennstoff | Beobachter | Chemische Zusammensetzung | | | | | | | Gas % | Koks (
% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C_2 % | H_2 % | O_2 % | N_2 % | S_2 % | H_2O % | Asche % | | |
| New Galilee, Pa. . . . | L. u. H. | 73,57 | 5,20 | 8,94 | 1,35 | 2,24 | 2,30 | 8,70 | 36,70 | 52 |
| Carnegie, Alleghany Co., Pa. . . . . | „ | 73,50 | 5,19 | 8,08 | 1,44 | 2,54 | 1,08 | 9,25 | 37,67 | 52 |
| Near Wampum, Lawrence Co., Pa. . . . . | „ | 76,81 | 5,22 | 8,52 | 1,62 | 1,18 | 0,70 | 6,65 | 36,80 | 55 |
| East Palestine, Ohio . . | „ | 73,23 | 5,15 | 8,82 | 1,47 | 1,75 | 1,65 | 9,58 | 37,45 | 51 |
| Gaskohle von Commentry | M. | 80,182 | 5,245 | 7,193 | 0,98 | — | 3,00 | 3,40 | 37,40 | 56 |
| Yellow Creek, Ohio . . | L. u. H. | 73,15 | 4,98 | 7,41 | 1,40 | 3,89 | 1,23 | 9,17 | 38,72 | 50 |
| Wampum, Lawrence Co., Pa. . . . . | „ | 72,82 | 5,25 | 8,55 | 1,33 | 3,25 | 2,85 | 8,80 | 37,50 | 50 |
| Hocking Lump, Ohio . . | „ | — | — | — | — | 1,63 | 6,45 | 10,10 | 36,60 | 46 |
| Creedmore, Alleghany Co., Pa. . . . . | „ | 74,45 | 5,27 | 8,02 | 1,70 | 1,80 | 1,09 | 8,86 | 38,91 | 51 |
| Lancaster . . . . . | N. T. C. | 71,41 | 5,56 | 18,42 | 1,54 | 0,62 | 12,66 | 2,68 | 37,44 | 47 |
| Steubenville, Ohio . . . | L. u. H. | 71,40 | 4,62 | 10,68 | 1,20 | 3,00 | 2,40 | 9,10 | 39,20 | 49 |
| Shelburn . . . . . | N. T. C. | 66,86 | 5,30 | 15,69 | 1,50 | 2,57 | 8,63 | 9,05 | 38,82 | 43 |
| III. Gruppe: Gasgiebigkeit = 47,5—75 | | | | | | | | | | |
| Kohle von der Petschora | Al. | 65,71 | 4,11 | 28,85 | 1,33 | — | — | — | 55,1 | 44 |
| „ „ Tschulkowa, Riasan . . . . . | „ | 72,65 | 5,14 | 21,30 | 0,91 | — | — | — | 49,5 | 50 |
| Kohle v. Sachalin Mgatsch Nr. 2 . . . . . | Mik. | 65,78 | 5,43 | 14,20 | | 0,97 | 5,85 | 4,77 | 41,55 | 44 |
| Kohle v. Malewka, Tula | Al. | 68,66 | 4,89 | 25,43 | 1,02 | — | — | — | 57,1 | 42 |
| „ „ Sach. Mgatsch Nr. 1 | Mik. | 71,51 | 5,57 | 15,25 | | 0,78 | 4,74 | 2,05 | 47,13 | 45 |
| New Pittsburg, A. . . . | N. T. C | 62,88 | 5,07 | 13,06 | 1,01 | 7,46 | 6,83 | 13,31 | 39,92 | 59 |
| „ „ B. . . . | „ | 65,26 | 5,17 | 13,25 | 1,17 | 5,88 | 5,89 | 11,48 | 42,23 | 40 |
| Guschèr von Helat (Gagat) | Al. | 74,74 | 5,79 | 18,67 | 0,80 | — | — | — | 55,3 | 44 |
| Schwarzer Lignit, Kirgisensteppe . . . . . | „ | 60,42 | 4,00 | 35,15 | 0,43 | — | — | — | 70,1 | 29 |
| Kohle von Menselinsk an der Kama . . . . . | „ | 61,51 | 5,81 | 32,70 | 0,98 | — | — | — | 68,5 | 31 |
| Brauner Lignit, Kirgisensteppe . . . . . | „ | 62,79 | 5,56 | 31,39 | 0,26 | — | — | — | 66,4 | 33 |
| Presstorf . . . . . | F. | 56,02 | 5,57 | 34,60 | 1,11 | — | 11,90 | 2,51 | 58,58 | 27 |
| Albertit (Asphalt) . . . | Al. | 84,91 | 8,67 | 3,87 | 2,55 | — | — | — | 57,1 | 42 |
| IV. Gruppe: Gasgiebigkeit = 75—100 | | | | | | | | | | |
| Gummi . . . . . | Muck. | 44,44 | 6,17 | 49,39 | — | — | — | — | 75,58 | 24 |
| Cellulose . . . . . | „ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | — | — | — | — | 88,70 | 11 |
| Russischer Boghead Nr. 2, Tula . . . . . | Al. | 77,38 | 10,14 | 18,82 | 0,66 | — | — | — | 80,1 | 19 |
| Russischer Boghead Nr. 1, Riasan . . . . . | „ | 70,00 | 8,56 | 20,59 | 0,85 | — | — | — | 86,4 | 13 |
| Stärke . . . . . | Muck. | 44,44 | 6,17 | 49,39 | — | — | — | — | 93,27 | 6 |

Digitized by Google

	S	Heizwert in Kalorieen									$\frac{S_{,,}}{S_{,}}$	Gasgiebigkeit der trockenen und aschenfreien Kohle
		kalorimetrisch	nach Berthier		nach O. Gmelin		nach v. Jüptner (2. Methode)					
			Kalorieen	Differenz	Kalorieen	Differenz	Koks	Gas	Total	Differenz		
38	228,85	7267	6934,1	— 332,9	7175,2	— 91,8	4184,0	3005,4	7189,4	— 77,6	0,64	41,23
77	229,44	7396	6952,0	— 444,0	7199,5	— 196,5	4160,0	3022,6	7182,6	— 213,4	0,65	42,01
66	246,59	7638	7471,6	— 166,4	7428,8	— 209,2	4468,0	3252,1	7720,1	+ 82,1	0,65	39,72
81	227,66	7330	6898,0	— 432,0	7141,2	— 188,8	4075,6	3234,9	7310,5	— 19,5	0,66	42,19
44	248,584	7840,4	7531,9	— 308,5	7560,0	— 280,4	4496,0	3278,2	7774,2	— 66,2	0,66	39,59
92	227,50	7464	6893,2	— 570,8	7189,5	— 274,5	4070,4	3033,7	7104,1	— 359,9	0,68	43,21
04	227,64	7304	6897,4	— 406,6	7136,4	— 167,6	4068,0	3037,3	7105,3	— 198,7	0,68	42,44
72	211,65	6603	6412,9	— 190,1	6211,6	— 391,4	3748,0	2853,1	6601,1	— 1,9	0,69	43,86
30	232,67	7496	7049,9	— 446,1	7230,2	— 265,8	4091,2	3158,6	7249,8	— 246,2	0,70	43,21
57	216,49	6703	6559,6	— 143,4	6165,1	— 537,9	3777,6	2956,2	6733,8	+ 30,8	0,72	44,22
39	227,36	7113	6889,0	— 224,0	7137,6	+ 24,6	3944,0	3122,2	7066,2	— 46,8	0,73	44,18
13	205,00	6532	6211,5	— 320,5	6063,8	— 468,2	3476,0	2877,1	6353,1	+ 141,6	0,77	47,18
	Mittel	7303,3	6860,2	— 443,1	6942,1	— 361,2	—	—	7159,4	— 143,9	—	—
kohlenstoff = 52,5—25 %.												
20	179,20	5792	5429,8	— 362,2	—	—	3425,9	2144,2	5570,1	— 221,9	0,49	55,1
90	213,60	6918	6472,1	— 445,9	—	—	3853,2	2711,0	6564,2	— 353,8	0,58	49,5
10	204,65	7615	6200,9	- 1414,1	6489,2	- 1125,8	3586,4	3131,7	6718,1	— 896,9	0,71	47,96
37	196,77	6565	5962,1	— 602,9	—	—	3273,3	3123,0	6396,3	— 168,7	0,72	57,1
72	220,00	7888	6666,0	- 1222,0	7115,5	— 772,5	3686,4	3123,4	6809,8	- 1078,2	0,79	50,56
39	195,18	6175	5914,0	— 261,0	5924,2	— 250,8	3194,8	3176,9	6371,7	+ 196,7	0,83	49,99
11	202,14	6415	6124,8	— 290,2	6186,3	— 228,7	3232,0	3364,8	6596,8	+ 181,8	0,88	51,11
76	226,96	7554	6876,9	— 677,1	—	—	3410,6	3836,3	7246,9	— 307,1	0,90	55,3
74	158,00	4860	4787,4	— 72,6	—	—	2281,4	2777,5	5058,9	+ 198,9	0,98	70,1
76	177,76	5830	5386,1	— 443,9	—	—	2403,5	3328,5	5732,0	— 98,0	1,12	68,5
66	180,56	5875	5470,9	— 404,1	—	—	2563,7	3584,4	6148,1	+ 273,1	1,13	66,4
52	159,35	5125	4828,3	— 296,7	6131,2	+1006,2	2160,8	3099,9	5260,7	+ 135,7	1,21	68,44
12	291,92	9433	8845,1	— 587,9	—	—	3273,3	6302,0	9575,3	+ 142,3	1,55	57,1
	Mittel	6618,8	6074,2	— 544,6	6369,3	— 249,5	—	—	6465,2	— 153,6	—	—
kohlenstoff = 25—0 %.												
56	118,51	4464	3590,9	— 873,1	—	—	1863,3	2555,4	4418,7	— 45,3	0,82	75,58
38	118,51	4452	3590,9	— 861,1	—	—	862,2	3651,0	4513,2	+ 61,2	2,39	88,70
00	268,64	9104	8139,8	— 964,2	—	—	1518,4	8546,4	1064,8	+ 960,8	4,06	80,1
00	234,56	8595	7107,2	- 1487,8	—	—	1037,7	7581,0	8618,7	+ 23,7	5,47	86,4
83	118,51	4479	3590,9	— 888,1	—	—	513,5	3791,0	4304,5	— 174,5	5,59	93,27
	Mittel	6219	5203,9	- 1015,1	—	—	—	—	6384,0	+ 165,0	—	—

Digitized by Google

zur III. Gruppe gehören, während der IV. Gruppe nur unverkohlte Brennstoffe allein angehören. Unter dieser Annahme ergäbe sich:

	Russischer Boghead Nr. II	Nr. I
Heizwert der Kokskohle . . .	1518,4 Kal.	1037,5 Kal.
„ „ Gase	7653,8 „	7039,7 „
„ total	9172,2 Kal.	8077,2 Kal.
„ kalorimetrisch bestimmt	9104,0 „	8595,0 „
Differenz	+ 68,2 Kal.	— 517,8 Kal.

In den vorstehenden Tabellen wurde von der durch Verbrennung des Schwefels entwickelten Wärme abgesehen, da dieselbe nur relativ geringe Werte gibt, also keine praktisch beachtenswerte Fehler verursacht. Dem höchsten (und wirklich aussergewöhnlich hohen) Schwefelgehalte von 7,46% entspricht, selbst wenn derselbe durchaus „verbrennlicher" Schwefel wäre, nur eine Verbrennungswärme von 186 Kalorien!

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH

der

ANORGANISCHEN CHEMIE.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Prof. Dr. von Buchka, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger,
Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga,
Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Drei Bände. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	Mark 20.—	Band II²	Mark 25.—
„ II¹	„ 18.—	„ III	„ 25.—

Ergänzungsband:

Buchka, Prof. Dr. K. von, Physikalisch-chemische Tabellen

der anorganischen Chemie. gr. 8. 1895. geh. M. 10.—

Die **Vollendung eines so umfassenden und gründlichen Werkes innerhalb eines Zeitraumes von zwei Jahren muss als eine Leistung, wie sie in der chemischen Literatur kaum noch einmal auftritt, anerkannt werden.** Es ergibt sich hieraus für die Benutzung des Werkes der Vortheil, dass es, wie gegenwärtig kein anderes, ein **vollständiges Bild des augenblicklichen Standes der anorganischen Chemie** darbietet.

Die glänzende Aufnahme, welche das grosse Unternehmen in der gesammten Fachpresse gefunden hat, ist ein Beweis, dass Herausgeber und Mitarbeiter ihre Aufgabe nach jeder Richtung hin vortrefflich gelöst haben. **Gründlichkeit und praktische Richtung, Genauigkeit und Vollständigkeit, Kürze und Präcision, sowie klare Darstellung sind die Vorzüge,** welche in allen Fachblättern immer wiederholt lobend hervorgehoben werden. *„Die Diction in den uns vorliegenden beiden Bänden ist geradezu bewunderungswürdig präcis und klar“* — sagt die Pharmaceut. Wochenschrift.

Das **Handbuch ist aber auch weitaus das billigste,** da es an Reichthum der Angaben nur mit den grössten Werken der chemischen Literatur verglichen werden kann und hinter diesen im Preise weit zurücksteht. Vielen Lesern wird eine hier zum ersten Mal gebotene synchronistische Zusammenstellung der chemischen Journale willkommen sein, welche die Benutzung der chemischen Literatur ganz wesentlich erleichtert.

Digitized by Google

Das Buch entspricht also nach Anlage und Bearbeitung am ehesten Beilstein's Handbuch der organischen Chemie und kann zur schnellen Orientirung auf dem Arbeitsfelde der anorganischen Chemie unbedingt empfohlen werden. **Chemiker-Ztg. 1893. Nr. 59.**

Hiernach erscheint dem Referenten das Dammer'sche Lehrbuch ohne Zweifel als sehr werthvoll für denjenigen, welcher wissenschaftlich arbeitet. Die einzelnen Abschnitte sind nur vorzüglich und gewissenhaft abgefasst. **Zeitschrift für anorg. Chemie. Bd. V. 1. Heft.**

Wegen seiner Ausführlichkeit und Gründlichkeit der Bearbeitung kann das Buch nur warm empfohlen werden. **Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate. Heft 3. Bd 42**

Schon allein hierin (in der raschen Vollendung) liegt ein grosser Vorzug des Werkes begründet, welches, wie aus einem Gusse bearbeitet, ein Gesammtbild aller Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie bis zur heutigen Zeit darbietet, wie kein anderes **Chemisches Centralblatt 1894**

Das Buch kommt dem Bedürfniss nach einem wissenschaftlichen Nachschlagewerk in der anorganischen Chemie, das dem heutigen Stande der Wissenschaft entspricht, voll und ganz entgegen. **Zeitschr. für phys. u. chem. Unterricht.**

Wenn die Lieferung der beiden fehlenden Bände so schnell erfolgt, als es in Aussicht gestellt wird, so wird sich das Werk bei dem anerkannten Verlangen, das danach besteht, sich bei seiner Gediegenheit in den Kreisen der Anorganiker bald eben so viele Freunde erwerben wie das von Beilstein in denen der Organiker. **Chemisch-techn. Repertorium 1892. I. 2**

Wir können hier nochmals die knappe Darstellung bei grosser Fülle des gebotenen Materials und der Quellennachweise hervorheben. Das Werk ist ein vortreffliches Nachschlagebuch **Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch 1894.**

Im Dammer'schen Handbuch dürfen wir sonach ein schönes und vollständiges Werk begrüssen, und kann ihm somit eine ausgedehnte Verbreitung gewiss prognosticirt werden. **Oesterr. Chemiker- und Techniker-Ztg. 1892. Nr. 17.**

So viel können wir schon jetzt sagen: dass es ein ausserordentlich brauchbares Hilfsmittel für den Chemiker darstellt, dem es so manches zeitraubende Suchen in Zeitschriften und Handbüchern ersparen wird. **Jahresrundschau über die chem. Industrie 1893.**

Wir werden beim weiteren Erscheinen dieses vortrefflichen Werkes nochmals darauf zurückkommen. **Chemisch-techn. Notizen 1892. Nr. 21.**

Ein ausgezeichnetes, eine eminente Arbeitsleistung darstellendes Werk.
Krit. Vierteljahrsschr. für Berg- u. Hüttenmänn. Litteratur 1892. VIII.

Der Herausgeber ist ein bewährter und als solcher längst bekannter Redacteur von Handbüchern. Wie alle von ihm unternommenen Arbeiten trägt auch die vorliegende den Stempel der Ordnung, Gewissenhaftigkeit und Tüchtigkeit. Das Handbuch der anorganischen Chemie ist daher dem Chemiker und Naturforscher überhaupt eine wichtige und verlässliche Fundgrube.
Naturw. Wochenschr. 1894. Nr. 4.

Dies grosse Werk ist im besten Sinne ein „Standard work"; seine Benutzung wird durch die Uebersichtlichkeit der Anordnung und den schönen Druck sehr erleichtert. Es wird dem Chemiker ebenso unentbehrlich werden wie Beilstein's Organische Chemie.
Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch.

Der jetzt vorliegende erste Theil des zweiten Bandes ist in der That ebenso wie die bisher erschienenen Bände ein vorzügliches Handbuch und ein werthvolles Hülfsmittel für denjenigen der auf anorganisch-chemischem Gebiete wissenschaftlich arbeitet.
Zeitschrift für anorgan. Chemie. VII. 3.

Der Schlussband dieses Werkes ist erschienen und bestätigt wieder in erfreulicher Weise das mehrfach an dieser Stelle Behauptete, dass nämlich kein anderes Handbuch der anorganischen Chemie bezüglich der Vollständigkeit, der Zuverlässigkeit und der zweckmässigen Art der Darstellung mit diesem zu rivalisiren vermag. **Deutsche Chemiker-Zeitung, Seite 238.**

Es ist in der That ein Werk geboten worden, das in sehr knapper Form und bei einer durch die Sache gebotenen Beschränkung alles enthält, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist. — In chemischen Laboratorien und chemischen Bibliotheken ist das Werk unentbehrlich. **Naturw. Wochenschr. 1895, Nr. 14.**

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google